

Entwicklung elektrochemischer Korrosionsmesssysteme für den industriellen Einsatz in Kraftwerksanlagen

Am Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Josef Langen

aus Büren

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Tag der Einreichung:	04.07.2017
Tag der mündlichen Prüfung:	08.11.2017

Darmstadt 2017

D17

Josef Langen: Entwicklung elektrochemischer Korrosionsmesssysteme
für den industriellen Einsatz in Kraftwerksanlagen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2017

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt. Die Arbeit konnte nur gelingen, weil mir viele Menschen mit Wort und Tat zur Seite standen. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Professor Bernd Epple, der mir die Durchführung der Arbeit an seinem Institut ermöglichte und meine Doktorarbeit betreute. Seine Unterstützung und Förderung haben sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Professor Matthias Oechsner, der sich für die Mitberichterstattung für diese Arbeit bereit erklärt hat.

Herrn Doktor Ströhle, dem Akademischen Rat am Institut für Energiesysteme und Energietechnik. Die zahlreichen Diskussionen und Anregungen waren ein wertvoller Beitrag zum Gelingen der Arbeit.

Meinen Kollegen am Institut für die angenehme Atmosphäre und die interessanten Diskussionen. Besonderen Dank gilt hierbei Herrn Andreas Müller für die Unterstützung bei den Messungen in den Technikums- und Kraftwerksanlagen. Weiterhin möchte ich mich bei der Werkstatt um Herrn Christof Bonk für die Fertigung der Korrosionsmesssonden bedanken. Frau Susanne Tropp danke ich für die Erledigung der administrativen Tätigkeiten, welche im Universitätsalltag und insbesondere im Rahmen der Forschungsprojekte anfielen.

Meiner Mutter und meinem Vater († 13.08.2014). Ihre Unterstützung ermöglichte erst mein Studium und die anschließende Promotion. Meiner Freundin Juliane Pietschmann gilt mein besonderer Dank, für die Unterstützung beim Erstellen meiner Arbeit.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe.

Datum, Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis	X
Nomenklatur	XI
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation und Ziele der Arbeit	2
1.2 Gliederung der Arbeit.....	3
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	5
2.1 Korrosionsarten und –formen	5
2.1.1 Chemische Korrosion.....	7
2.1.2 Elektrochemische Korrosion.....	8
2.2 Kinetik der elektrochemischen Korrosion	10
2.2.1 Elektrodenpotentiale.....	11
2.2.2 Elektrische Doppelschicht	13
2.2.3 Korrosionsstromdichte	15
2.2.4 Korrosionsgeschwindigkeit.....	20
2.2.5 Methoden zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte	21
2.3 Korrosionsmechanismen	24
2.3.1 Hochtemperaturkorrosion durch die Gasphase.....	25
2.3.2 Hochtemperaturkorrosion unter Belägen.....	29
2.4 Verfahrenstechnische Ursachen der feuerungsseitigen Hochtemperatur-korrosion.....	31
2.4.1 Brennstoffcharakterisierung – korrosive Brennstoffanteile	31
2.4.2 Korrosionsrelevante Dampferzeugercharakteristiken	33
2.5 Methoden zur Beurteilung der feuerungsseitigen Hochtemperatur-korrosion in Kraftwerksanlagen.....	37
2.5.1 Konventionelle Messtechniken	37

2.5.2	Elektrochemische Korrosionsmessungen - Stand der Technik.....	38
3	Weiterentwicklung der Korrosionsmesssonden für Verdampferheizflächen.....	40
3.1	Wassergekühlte Korrosionsmesssonden	43
3.2	Passivgekühlte Korrosionsmesssonden.....	48
4	Korrosionsmessungen	54
4.1	Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor	54
4.2	Korrosionsmessungen im Kammerofen	60
4.3	Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen	72
4.3.1	Korrosionsmessungen an Block A.....	72
4.3.2	Korrosionsmessungen an Block B.....	74
5	Diskussion.....	84
6	Zusammenfassung und Ausblick	89
7	Literatur	93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anodische Teilreaktion bei der Oxidation von Fe [12].....	8
Abbildung 2: Kathodische Teilreaktion bei der Reduktion von Wasserstoffionen [12]	9
Abbildung 3: Gekoppelte Reaktionen von Fe und H ₂ S zu FeS und H ₂ (eigene Darstellung).....	9
Abbildung 4: Schema des Korrosionssystems einer Metalloberfläche mit einem Elektrolyten (eigene Darstellung nach [10])	10
Abbildung 5: Ersatzschaubild der Doppelschicht an einer Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt [12]	14
Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt (eigene Darstellung nach [17] und [15])	15
Abbildung 7: Qualitative Darstellung der Stromdichte-Überpotentialgleichung (eigene Darstellung nach [15])	17
Abbildung 8: Qualitative Darstellung eines Tafel-Diagramms [18]	18
Abbildung 9: Darstellung des Ersatzschaubildes der Phasengrenze im Bodediagramm	24
Abbildung 10: Darstellung des Ersatzschaubildes im Nyquistdiagramm	24
Abbildung 11: Qualitative Darstellung verschiedener Gesetzmäßigkeiten des Deckschichtwachstums durch Oxidation (eigene Darstellung nach [7])	26
Abbildung 12: Schematische Darstellung der chlorkatalytischen Oxydation (eigene Darstellung nach [31])	29
Abbildung 13: Einfluss des S/Cl-Verhältnis auf die feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion, links: starke Korrosion infolge S/Cl < 2; rechts: keine Korrosion infolge S/Cl > 4 (eigene Darstellung)	33
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Einzug-Zwangdurchlauf-Dampferzeugers (eigene Darstellung nach [32])	34
Abbildung 15: Brenneranordnung in braun- und steinkohlegefeuerten Staubfeuerungen (eigene Darstellung nach [32])	35
Abbildung 16: Polarisation des Korrosionssystems während eines Messzyklus.....	42
Abbildung 17: Polarisation während der hochfrequenten Elektrolytwiderstandsmessung (5 mV, 200 Hz).....	42
Abbildung 18: Aufbau des wassergekühlten Korrosionsmesssystems	43
Abbildung 19: Schematische Darstellung des ursprünglichen Sondenkonzeptes nach [70]	44
Abbildung 20: Optimierte Korrosionsmesssonde mit Wärmestromdichtemessung und Keramikisolator	44

Abbildung 21: Sondentemperatur und axiale Wärmestromdichte während des Versuchsbetriebes im Flugstromreaktor.....	45
Abbildung 22: Leitfähigkeiten der Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle	46
Abbildung 23: Leitfähigkeiten der Kontrollmessungen mit optimierter elektrischer Isolierung	47
Abbildung 24: Sondenkopf der wassergekühlten Korrosionsmesssonde; links: Korrosionsmesssonde; rechts: Sondenkopf, Isolator und Elektroden	47
Abbildung 25: Installation der Korrosionsmesssonde an einer Brennkammer; links: Sondenkopf montiert auf der Kühllanze; rechts: Installation der Kühllanze an einer Flanschöffnung.....	48
Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Membranwandsensors (links) und ein Keramikisolator aus Aluminiumnitrid (rechts)	49
Abbildung 27: Berechnungsgebiet der FEM-Simulation eines Membranwandstücks mit integrierten Membranwandsensor in der Stegmitte	49
Abbildung 28: Temperaturverteilung des Membranwandausschnittes mit einem Membranwandsensor aus AlN in der Stegmitte.....	51
Abbildung 29: Oberflächentemperatur des Steges mit integrierten Membranwandsensor aus AlN im Vergleich zur Oberflächentemperatur des Steges ohne Membranwandsensor (Stegmitte bei $x=0$)...	51
Abbildung 30: Oberflächentemperatur des Steges mit integrierten Membranwandsensor aus Al_2O_3 im Vergleich zur Oberflächentemperatur des Steges ohne Membranwandsensor (Stegmitte bei $x=0$)...	52
Abbildung 31: Installation des Membranwandsensors auf einem Membranwandstück	53
Abbildung 32: Installation von Membranwandsensoren an der Membranwand eines Dampferzeugers; links: Montage der Membranwandsensoren auf der Außenseite; rechts: Elektroden der Membranwandsensoren auf der Feuerrauminnenseite	53
Abbildung 33: Aufbau des Flugstromreaktors.....	55
Abbildung 34: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle...	57
Abbildung 35: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung von Steinkohle	58
Abbildung 36: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung torrefizierter Holzhackschnitzel	58
Abbildung 37: Mittelwert der Korrosionsstromdichten (mit Standardabweichungen) verschiedener Versuchsreihen bei unterstöchiometrischen Verbrennungen ($\lambda=0,8$) verschiedener Brennstoffe.....	59
Abbildung 38: Durchschnittliche Korrosionsstromdichten (mit Standardabweichungen) bei der Verbrennung verschiedener Brennstoffe mit unterschiedlichen Luftzahlen.....	60
Abbildung 39: Aufbau des Kammerofens.....	61
Abbildung 40: Korrosionssignal bei Korrosionsversuchen mit synthetischen Rauchgas (H_2S : 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperatur: 450 °C)	62

Abbildung 41: Korrosionssignal bei Korrosionsversuchen mit synthetischen Rauchgas ohne H ₂ S (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperatur: 450 °C).....	63
Abbildung 42: Mittelwert der Korrosionsstromdichten verschiedener Versuchsreihen mit synthetischen Rauchgas bei unterschiedlichen Partikelklassen (H ₂ S: 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperaturen: 450 - 490 °C).....	64
Abbildung 43: Mittelwert der Korrosionsladungsdichten verschiedener Versuchsreihen mit synthetischen Rauchgas bei unterschiedlichen Partikelklassen (H ₂ S: 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperaturen: 450-490°C).....	65
Abbildung 44: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sensortemperatur mit inerten Belag	67
Abbildung 45: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sensortemperatur mit chloridhaltigen Belag (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperatur: 463°C; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl))	67
Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Korrosionsladungsdichten bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl))	68
Abbildung 47: Vergleich der Korrosionsstromdichten über der Sondentemperatur bei der Aufheizphase von vier verschiedenen Messreihen (Temperaturgradient: 68 K/h, Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl)).....	68
Abbildung 48: Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer von vier verschiedener Messreihen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl)).....	69
Abbildung 49: Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer von verschiedenen Messreihen mit unterschiedlichen Elektrodenwerkstoffen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen	70
Abbildung 50: Korrosionsladungsdichten und Massenverluste der Korrosionsmessungen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (gesamte Versuchsdauer: 520 h; Material 16Mo3).....	71
Abbildung 51: Mittlere Korrosionsstromdichten und Abzehraten der Korrosionsmessungen mit 16Mo3	72
Abbildung 52: Einbauposition der Korrosionsmesssonden an Block A; links: Seitenansicht; rechts: Draufsicht	73
Abbildung 53: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sondentemperatur an Block A (Material: 13CrMo4-5)	74
Abbildung 54: Einbauposition der Korrosionsmesssonden an Block B; links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht	75
Abbildung 55: Sondentemperaturen (Tagesmittelwerte) an der linken und rechten Seitenwand	76
Abbildung 56: Korrosionsstromdichten (Tagesmittelwerte) an der linken und rechten Seitenwand ..	76
Abbildung 57: Stundenmittelwerte der Sauerstoffkonzentration vor LuVo	77

Abbildung 58: Tagesmittelwerte der Korrosionsstromdichte an der rechten Seitenwand und Tagesmittelwerte der Sauerstoffkonzentration vor LuVo.....	78
Abbildung 59: Tagesmittelwerte der Korrosionsstromdichte (rechte Seitenwand) über die Tagesmittelwerte der Sauerstoffkonzentration (vor LuVo)	78
Abbildung 60: Korrosionsstromdichte, Sondentemperatur und Zeitpunkte der Verdampferwandabreinigung an der linken Seitenwand	79
Abbildung 61: Korrosionsstromdichte, Sondentemperatur und Zeitpunkte der Verdampferwandabreinigung an der rechten Seitenwand	80
Abbildung 62: Korrosionsstromdichten der linken und rechten Seitenwand über den jeweiligen Sondentemperaturen	80
Abbildung 63: Korrosionsstromdichte und Sondentemperatur an der linken Seitenwand mit Anstieg der Korrosionsstromdichte ab den 25. Messtag infolge einer Justierung der Brenner	81
Abbildung 64: Korrosionsladungsdichte an der linken Seitenwand mit Anstieg des Gradienten ab den 25. Messtag infolge einer Justierung der Brenner	82
Abbildung 65: Korrosionsstromdichte über der Sondentemperatur vor der Brennerjustierung (1.-25. Messtag) und nach der Brennerjustierung (25.-34. Messtag)	83
Abbildung 66: Reale und gemessene Korrosionsstromdichte infolge fehlender Belags- und Oxidschicht	87
Abbildung 67: Zukünftige Messungen in Kraftwerksanlagen.....	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schwefel- und Chlorgehalte verschiedener Brennstoffe [44]	32
Tabelle 2: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe (Bezugszustand: "roh")	56
Tabelle 3: Zusammensetzung des synthetischen Rauchgases	61
Tabelle 4: Zusammensetzung der Beläge.....	66
Tabelle 5: Na-, K- und Cl-Gehalte der angereicherten Beläge.....	66
Tabelle 6: Verwendete Elektrodenwerkstoffe	70
Tabelle 7: Mittlere Korrosionsstromdichten der Korrosionsmessungen an Block A	74
Tabelle 8: Durchschnittliche Korrosionsstromdichten vor der Brennerjustierung (1.-25. Messtag) und nach der Brennerjustierung (25.-34. Messtag)	82

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Me	Metallatom	
Me^{z+}	Metallion	
e^-	Elektron	
z	Oxidationszahl	
A	Elektrodenoberfläche	$[m^2]$
B	Stern-Geary-Konstante (B-Wert)	$[V]$
C	Kapazität	$[F]$
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	$[F]$
C_{ox}	Konzentration der Elektronenakzeptoren	$[mol/m^3]$
C_{red}	Konzentration der Elektronendonatoren	$[mol/m^3]$
$C_{ox}(0,t)$	Konzentration der Elektronenakzeptoren an der Phasengrenze zur Zeit t	$[mol/m^3]$
$C_{red}(0,t)$	Konzentration der Elektronendonatoren an der Phasengrenze zur Zeit t	$[mol/m^3]$
CR	Abzehrrate	$[mm/a]$
E_0	Standardpotential	$[V]$
E_{corr}	freies Korrosionspotential	$[V]$
F	Faraday-Konstante	$[C/mol]$
I_a	anodischer Teilstrom	$[A]$
I_c	kathodischer Teilstrom	$[A]$
I_{res}	Summenstrom	$[A]$
M	molare Masse	$[kg/kmol]$
Q	Ladung	$[C]$
R	universelle Gaskonstante	$[J/mol/K]$
R_{ECN}	Rauschwiderstand	$[\Omega]$
R_p	Polarisationswiderstand	$[\Omega]$
R_s	Elektrolytwiderstand	$[\Omega]$
T	Temperatur	$[K]$
Z	Impedanz	$[\Omega]$
a	Aschegehalt	$[-]$
a_{ox}	Aktivität der Oxidation	$[-]$

a_{red}	Aktivität der Reduktion	[-]
b_a	anodischer Tafelkoeffizient	[1/V]
b_c	kathodischer Tafelkoeffizient	[1/V]
h	Höhe	[m]
i_a	anodische Teilstromdichte	[A/m ²]
i_c	kathodische Teilstromdichte	[A/m ²]
i_{res}	Summenstromdichte	[A/m ²]
i_0	Austauschstromdichte	[A/m ²]
i_{corr}	Korrosionsstromdichte	[A/m ²]
j	imaginäre Einheit	[-]
k	Wärmeleitfähigkeit	[W/m/K]
m	Masse	[kg]
q_{corr}	Korrosionsladungsdichte	[A h/m ²]
\dot{q}	Wärmestromdichte	[W/m ²]
w	Wassergehalt	[-]

Griechische Buchstaben

ϕ_{Me}	Elektrodenpotential	[V]
ϕ_s	Elektrolytpotential	[V]
σ_I	Standartstromabweichung	[A]
σ_U	Standartpotentialabweichung	[V]
α	Durchtrittsfaktor	[-]
η	Überpotential	[V]
λ	Luftzahl	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ω	Erregerfrequenz	[1/s]

Häufig verwendete chemische Symbole

C	Kohlenstoff
H	Wasserstoff
N	Stickstoff
S	Schwefel
Cl	Chlor
O ₂	Sauerstoff
AlN	Aluminiumnitrid

HCl	Chlorwasserstoff
NaCl	Natriumchlorid
KCl	Kaliumchlorid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
NO _x	Stickoxide
SO ₂	Schwefeldioxid
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid

Abkürzungen

ECN	Elektrochemische Rauschmessung
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FEM	Finite-Elemente-Methode
HDA	Harmonische Verzerrungsanalyse
LuVo	Luftvorwärmer
MWS	Membranwandsensor
TGA	Thermogravimetrische Analyse

1 Einleitung

Die Eigenschaften metallischer Werkstoffe werden in unterschiedlichster Weise in technischen Anwendungen genutzt und bilden somit die Grundpfeiler der modernen Zivilisation. Tritt Korrosion auf, reagieren metallische Werkstoffe mit den Medien ihrer Umgebung, bei denen Metallatome von dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand übergehen [1]. Kommt dieser Vorgang nicht zum Erliegen, werden Bauteile geschädigt und können letztendlich zerstört werden. Korrosion ist dabei keinesfalls eine Randerscheinung. Die weltweiten Kosten der durch Korrosion entstandenen Schäden werden auf ca. 2,2 Billionen US-\$ geschätzt, was etwa 3 % des weltweiten Bruttoinlandsproduktes entspricht [2].

In thermischen Anlagen zur Strom- und Wärmeerzeugung werden Gase und Partikel freigesetzt, die bei Kontakt mit den Rohrkonstruktionen der Dampferzeuger zur Hochtemperaturkorrosion und somit zur Schädigung der Anlagenteile führen können. Mit einem Anteil von 40,3 % (Stand: 3/2017 [3]) haben hierbei braun- und steinkohlegefeuerte Kraftwerksanlagen noch immer einen großen Anteil an der Brutto-Stromerzeugung in Deutschland. Die eingeleitete Energiewende sieht bis 2050 einen Ausbau der erneuerbaren Energien auf einen Anteil von derzeit 29,0 % [3] auf 80 % der Stromerzeugung vor [4]. Eine Reduzierung der Kraftwerkskapazitäten im selben Maße erfolgt mittelfristig jedoch nicht, konventionelle Kraftwerke kommen zunehmend als Ausgleichs- und Reservekapazität für die volatile Einspeisung von Wind- und Solarkraftwerken zum Einsatz [5]. Der Ausbau der erneuerbaren Energien geht somit mit einer zunehmenden Lastflexibilisierung konventioneller Kraftwerksanlagen einher.

Durch häufige Lastwechsel können Bereiche von Dampferzeugern alternierend oxidierenden und reduzierenden Rauchgasatmosphären ausgesetzt werden. Zudem werden durch die am Weltmarkt erhältlichen Steinkohlesorten unterschiedliche Brennstoffqualitäten verbrannt. Auch in den Braunkohlelagerstätten treten mitunter erhebliche Schwankungen der Brennstoffqualität auf. Zudem werden zur Senkung der Brennstoffkosten zunehmend Ersatzbrennstoffe wie Biomasse, Hausmüll oder Klärschlamm verbrannt. Kraftwerksanlagen sind daher ständig wechselnden Bedingungen ausgesetzt, welche sich auf die Korrosionsbelastung der Dampferzeuger auswirken. Durch eine zeitaufgelöste Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit kann der Einfluss sich ändernder Betriebsbedingungen auf die feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion beurteilt werden. Ursächliche Gründe für erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten können somit leichter gefunden und gezielte Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Weiterhin können die Messergebnisse zur Planung von Revisionsstillständen

genutzt werden, in denen besonders hoch beanspruchte Bereiche geprüft und ggf. repariert oder mit einem Korrosionsschutz versehen werden können. Somit kann eine Optimierung des Anlagenbetriebes zu möglichst geringer Korrosionsbelastung hin erfolgen.

1.1 Motivation und Ziele der Arbeit

Schäden durch Hochtemperaturkorrosion werden in Kraftwerksanlagen hauptsächlich durch schwefel- und chlorhaltige Bestandteile der verwendeten Brennstoffe hervorgerufen. Bei den Reaktionen der schwefel- und chlorhaltigen Bestandteile mit den Rohrwerkstoffen der Dampferzeuger handelt es sich um elektrochemische Reaktionen, was den Einsatz elektrochemischer Messverfahren zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit erlaubt. Elektrochemische Messverfahren sind weitverbreitete Methoden in der Ionen- und Prozessanalytik, bei denen meist niedrige Temperaturen und flüssige Elektrolyte vorliegen. Anwendungen auf die Problematik der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion unterscheiden sich hier maßgeblich in der um mehrere Größenordnungen kleineren Leitfähigkeit der (Feststoff-) Elektrolyte und der Einsatz bei hohen Temperaturen. Die einzelnen Einflussfaktoren auf die Messsignale sind hierbei noch nicht ausreichend untersucht und lassen somit einen entsprechend großen Interpretationsspielraum der Messergebnisse zu. Zudem ist der technische Aufwand der Korrosionsmessungen relativ hoch, da die Korrosionsmesssonden mit Kühlwasser und Kühlluft auf die gewünschten Temperaturen geregelt werden müssen. Aus diesen Gründen führen elektrochemische Korrosionsmessungen noch immer ein Nischendasein in der industriellen Anwendung, und beschränken sich fast ausschließlich auf müll- und biomassegefeuerte Anlagen mit hoher Korrosionsbelastung. Dennoch konnte hier in der Vergangenheit die Korrosionsgeschwindigkeit der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion messtechnisch erfasst und qualitativ bewertet werden.

In braun- und steinkohlegefeuerten Anlagen beschränkte sich die Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit bisher auf vereinzelte Messungen im Rahmen von Forschungsvorhaben. Eine industrielle Nutzung der Messmethoden erfolgt bisher nicht. Aufgrund der sich ändernden Anforderungen an den Kraftwerksbetrieb durch den Ausbau der erneuerbaren Energien wird nach Möglichkeiten gesucht, den Einfluss auf die Hochtemperaturkorrosion der Dampferzeuger zu erfassen. Hierdurch rechtfertigen sich entsprechende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, welche in dieser Arbeit dargelegt werden.

Das Ziel der Arbeit ist war daher die Entwicklung von Korrosionsmesssystemen für den Einsatz in Kraftwerksanlagen, mit denen die Korrosionsgeschwindigkeit der feuerungsseitigen

Hochtemperaturkorrosion erfasst werden kann. Für den industriellen Einsatz ergeben sich folgende Anforderungen an die Korrosionsmesssysteme:

- Anwendung elektrochemischer Messmethoden in Langzeitmessungen während des Anlagenbetriebes
- Robuste Konstruktion der Komponenten sowie eine Auswahl robuster Messelektroniken für raue Umgebungsbedingungen
- Einfache Installation der Korrosionsmesssonden an den Dampferzeugern der Kraftwerksanlagen
- Geringer Einsatz von Verbrauchsmedien

Die Entwicklung der Korrosionsmesssysteme wurde hierbei im Wesentlichen im Rahmen der zwei folgenden Forschungsvorhaben durchgeführt.

1. „Online-Messung und Vorhersage der Korrosion an Dampferzeugern in Kohlekraftwerken“ (IGF-Vorhaben 17567 ZN der Forschungsvereinigung Deutsche Vereinigung für Verbrennungsforschung e.V. – DVV)
2. „Weiterentwicklung einer Online-Korrosionssonde und numerischer Modelle zur Messung bzw. Vorhersage der Hochtemperaturkorrosion an Heizflächen“ (BMW-Forschungsvorhaben im Rahmen von COORETEC, Förderkennzeichen 03ET7023)

1.2 Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die Arten und Formen beschrieben, mit denen Korrosion im Allgemeinen auftritt. Zudem wird die Kinetik elektrochemischer Reaktionen dargelegt, welche für das Verständnis der elektrochemischen Messungen erforderlich ist. Weiterhin werden die in Kraftwerksanlagen auftretenden Korrosionsmechanismen sowie die verfahrenstechnischen Ursachen der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion dargelegt. Abschließend wird ein Überblick über gängige Methoden zur Bewertung der Korrosionsbelastung sowie über den Stand der Technik bei den elektrochemischen Messverfahren gegeben.

In Kapitel 3 wird die Weiterentwicklung einer wassergekühlten Korrosionsmesssonde für den Verdampferbereich beschrieben. Zudem wird die Entwicklung einer passiv gekühlten Korrosionsmesssonde beschrieben, welche eine Neuentwicklung darstellt.

In Kapitel 4 werden die durchgeführten Korrosionsmessungen aufgeführt. Hier wurden zunächst Messungen in Technikumsanlagen zur Qualifizierung der Sonden für den Kraftwerkeinsatz durchgeführt. Anschließend wurden die Korrosionsmesssonden in Kraftwerksanlagen getestet, deren Messergebnisse ebenfalls in Kapitel 4 dargestellt sind.

In Kapitel 5 werden die Messergebnisse in komparativer Weise bewertet. Hierbei werden die Messergebnisse untereinander und mit den in der Literatur aufgeführten Messungen verglichen. Zudem werden die Messungen mit bekannten Korrosionsmechanismen verglichen, welche ebenfalls einschlägiger Literatur entnommen und in Kapitel 2 dargelegt wurden. Hierdurch wird die Plausibilität der Messergebnisse geprüft.

In Kapitel 6 erfolgt eine Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten sowie ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

In diesem Kapitel werden zunächst die allgemeinen Grundlagen der Korrosionsarten und -formen aufgeführt. Weiterhin wird die Kinetik elektrochemischer Reaktionen beschrieben, welche für das Verständnis der elektrochemischen Korrosionsmessungen erforderlich sind. Weiterhin wird ein Überblick über die Korrosionsmechanismen der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion sowie über die verfahrenstechnischen Ursachen der Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen gegeben. Zudem werden gängige Verfahren zur Bewertung der Hochtemperaturkorrosion, sowie der Stand der Technik der elektrochemischen Korrosionsmessungen vorgestellt.

2.1 Korrosionsarten und -formen

Korrosion beschreibt die Wechselwirkung eines Metalls mit der Umgebung, was zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls und zu einer Beeinträchtigung der Funktion des Metalls führt [6]. Dabei kann Korrosion in vielfältigen Erscheinungsformen mit verschiedensten Korrosionsursachen auftreten. In der Literatur werden Korrosionsformen und -arten, sowie chemische und elektrochemische Reaktionen häufig in Verbindung mit flüssigen oder gasförmigen Medien bei niedrigen Temperaturen diskutiert. Die Hochtemperaturkorrosion beschreibt alle Formen von Reaktionen mit den umgebenden Medien bei erhöhten Temperaturen, ausschließlich mit wässrigen Medien [7]. Je nach Werkstoff und Medien kann die Hochtemperaturkorrosion ab 170°C signifikant werden [6]. Die Hochtemperaturkorrosion wird hierbei in der Regel als Spezialfall der Korrosion und nicht als Korrosionsart behandelt. Hochtemperaturkorrosion kann mit verschiedenen Korrosionsarten und -formen auftreten, wie sie auch bei niedrigen Temperaturen mit wässrigen Medien auftreten können. Im Folgenden wird ein Überblick über relevante Korrosionsarten und -formen gegeben, wie sie bei der Hochtemperaturkorrosion oder bei der Dampferzeugerkorrosion im Allgemeinen auftreten können.

Korrosionsarten:

- **Kontaktkorrosion** ist auf die Paarung verschiedener Metalle oder eines Metalls mit einem elektronenleitenden Feststoff zurückzuführen. Die Paarungen können hierbei direkten Kontakt zueinander haben, oder mit einer elektrolytischen Lösung elektrisch leitend verbunden sein. Durch unterschiedliche Korrosionspotentiale wird das Metall mit dem negativeren Potential zur Anode, bei der beschleunigte Korrosion auftritt.

- **Spannungsrissskorrosion** tritt in Verbindung mit einer mechanischen Beanspruchung und einem angreifenden Medium auf. Hierbei lässt sich zwischen einer elektrolytischen (anodischen) und metallphysikalischen (wasserstoffinduzierten) Spannungsrissskorrosion unterscheiden. Spannungsrissskorrosion tritt oftmals ohne sichtbare Korrosionsprodukte auf.
- **Taupunktkorrosion (Säurekondensatkorrosion)** tritt bei Taupunktunterschreitung von Säuren auf. Insbesondere Rauchgase enthalten saure Gase, welche in Kombination mit Wasser Säuren bilden.
- **Stillstandkorrosion** tritt bei betrieblichen Stillständen von Anlagen auf. In Feuerungsanlagen tritt bei niedrigen Temperaturen häufig Kondenswasser auf, was sich auf Metalloberflächen niederschlägt oder in hygroskopischen Belägen ansammelt. Gerade unter salzhaltigen Belägen kann starke Korrosion auftreten.
- **Erosionskorrosion** beschreibt das Zusammenwirken von mechanischem Oberflächenabtrag (Erosion) und Korrosion. Hierbei kann Korrosion durch die Zerstörung von Schutzschichten ausgelöst oder durch den Abtrag von korrosionshemmenden Deckschichten beschleunigt werden.

Korrosionsformen:

- Beim **Flächenabtrag** stellt sich über die Metalloberfläche eine gleichmäßige Korrosion ein, bei der die Metalloberfläche etwa gleichförmig aufgelöst wird. Plötzlich auftretendes Bauteilversagen ist nicht zu befürchten.
- Beim **Muldenfraß** kommt es zu einem ungleichmäßigen Flächenabtrag, bei denen sich an Stellen mit hoher Korrosionsgeschwindigkeit Mulden bilden. Der Durchmesser der Mulden ist größer als die Tiefe der Mulde.
- **Lochfraß** beschreibt ein lokal eng begrenzten Angriff der Metalloberfläche. Der Angriff kann jedoch an mehreren Stellen gleichzeitig auftreten. Die Tiefe der Lochfraßstelle ist dabei größer als der Durchmesser. Die Vertiefungen können kraterförmig, nadelstichartig oder die Oberfläche unterhöhrend auftreten.
- **Korrosionsrisse** können sowohl von der Bauteiloberfläche als auch im Inneren des Bauteils auftreten. Die Rissbildung kann dabei inter- und transkristallin erfolgen.

Die Art und Geschwindigkeit von Korrosionsvorgängen wird wesentlich von dem verwendeten Werkstoff, dem umgebenden Medium und der Bauteilbelastung beeinflusst [8]. Die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes wird maßgeblich durch folgende Einflussfaktoren bestimmt:

- Art des Werkstoffes
- Legierungselemente
- Gefügestruktur

- Wärmebehandlung

Die Korrosionsbelastung wird dagegen maßgeblich durch das umgebende Medium bestimmt. Folgende Umgebungsbedingungen haben einen Einfluss auf die Korrosionsbelastung:

- Chemische Zusammensetzung
- Temperatur
- Strömungsbedingungen
- Wärmestromdichte
- Druck

Die Korrosionsvorgänge können dabei durch Bauteilbelastungen begünstigt werden. Hier sind folgende Belastungen zu nennen:

- Zugspannung
- Thermospannung
- Eigenspannung
- Wechselbelastungen

Bei Korrosionsvorgängen handelt es sich um Phasengrenzreaktionen, welche chemischer oder elektrochemischer Natur sein können. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Reaktionsarten eingegangen.

[7-10]

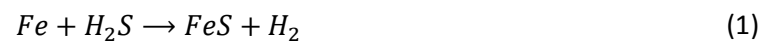
2.1.1 Chemische Korrosion

Bei der chemischen Korrosion findet eine direkte Reaktion an der angrenzenden Phase statt. Diese kann flüssig, fest oder gasförmig sein. Es erfolgt ein direkter Austausch von Elektronen zwischen dem Metall und dem Reaktionspartner. So kann die Bruttoreaktion in eine oxidierende und eine reduzierende Teilreaktion aufgeteilt werden, welche jedoch stark ortsgebunden stattfinden [9]. Chemische Korrosion ist besonders ausgeprägt bei hohen Temperaturen und sauerstoffhaltigen Atmosphären [10].

2.1.2 Elektrochemische Korrosion

Der überwiegende Teil von Korrosionsreaktionen ist elektrochemischer Natur, bei denen die Reaktionen in Kombination mit einem Elektrolyten erfolgen [1]. Die Bruttoreaktion kann in mehrere Teilreaktionen aufgeteilt werden, die räumlich voneinander getrennt stattfinden. Die räumliche Trennung der Reaktionen wird durch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und die Elektronenleitfähigkeit des Metalls ermöglicht [9].

Die Teilreaktionen der Bruttoreaktion lassen sich in anodische und kathodische Teilreaktionen unterscheiden. Je nach Reaktionspartner stellen die Teilreaktionen komplizierte Reaktionsabläufe dar. Im Folgenden werden die Teilreaktionen an einem einfachen Beispiel der Reaktion von Eisen und Schwefelwasserstoff diskutiert, deren Bruttoreaktion wie folgt gegeben ist:



Die anodische Teilreaktion beschreibt hierbei die Oxidation des Eisens:



Bei Metallen können die Valenzelektronen nicht direkt einem Molekül zugewiesen werden. Das Metall besteht aus einem Kationengitter, das von einem Elektronengas umgeben ist [11]. Durch die Oxidation des Metalls verlässt ein Kation das Gitter, während die Valenzelektronen im Metall verbleiben (Abbildung 1). Durch den Verlust von Metallionen entsteht ein Materialabtrag, sodass die anodische Teilreaktion die eigentliche Schädigung des Metalls darstellt.

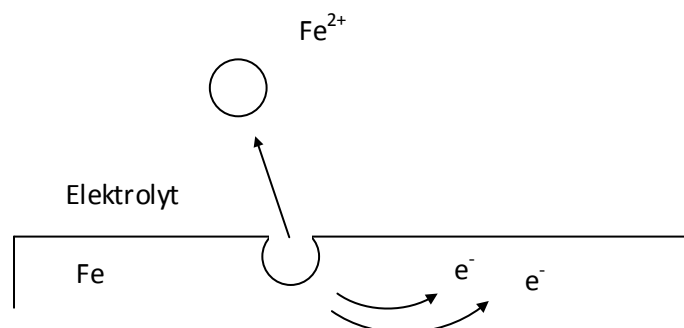


Abbildung 1. Anodische Teilreaktion bei der Oxidation von Fe [12]

Die kathodische Reaktion der in Gleichung (1) dargestellten Reaktion ist die Reduzierung von Wasserstoffionen. Die Elektronen des Metalls werden dem Metall entzogen und gehen in den Elektrolyten über, wo sie mit Wasserstoffionen zu molekularem Wasserstoff reagieren (Abbildung 2). Im Gegensatz zur anodischen Teilreaktion stellt die kathodische Teilreaktion keinen unmittelbaren Schädigungsvorgang dar.

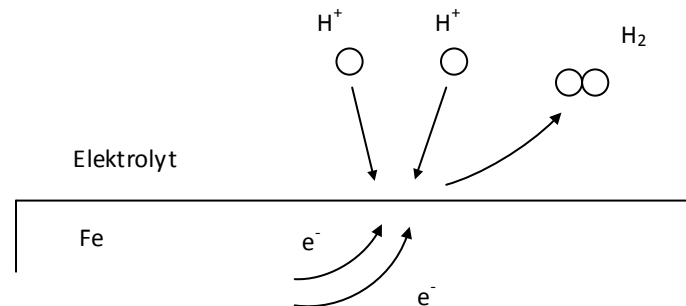


Abbildung 2: Kathodische Teilreaktion bei der Reduktion von Wasserstoffionen [12]

In Abbildung 3 ist die Reaktion von Eisen und Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid und Wasserstoff dargestellt. Die Angabe der Bruttoreaktion nach Gleichung (1) ist demnach mit einem Informationsverlust verbunden, da die ablaufenden Teilreaktionen nicht angegeben werden [1]. Für viele Anwendungen ist die Angabe der Bruttoreaktion jedoch ausreichend.

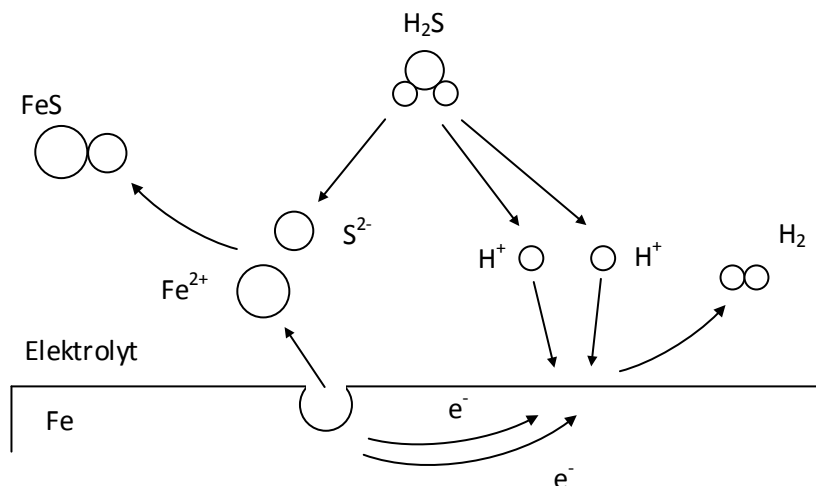


Abbildung 3: Gekoppelte Reaktionen von Fe und H_2S zu FeS und H_2 (eigene Darstellung)

Die Oberfläche des Metalls fungiert bei elektrochemischen Reaktionen stellenweise als Anode, an der anodische Teilreaktionen stattfinden, oder als Kathode, an der kathodische Teilreaktionen stattfinden (Abbildung 4). Ob ein Bereich als Anode oder Kathode fungiert, hängt von der Energieverteilung auf

der Metalloberfläche ab. Diese ist u.a. durch Korngrenzen, Verunreinigungen, mechanischen Beschädigungen oder Eigenspannungen heterogen über die Oberfläche verteilt [12]. Geht ein Kation in den Elektrolyt über, ändert sich die Energieverteilung der Metalloberfläche, was eine neue Anordnung der Anoden und Kathoden bewirkt. So können dieselben Bereiche der Oberfläche zeitweise als Anode oder als Kathode fungieren, sodass die Metalloberfläche gleichmäßig von Korrosion betroffen ist. Dennoch können Bereiche mit Kanten oder Beschädigungen bevorzugt als Anode fungieren, an denen verstärkte Korrosion auftritt.

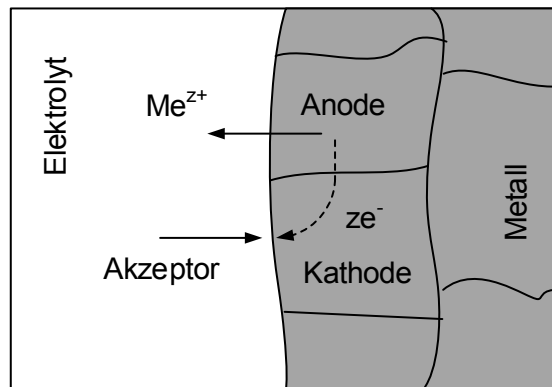


Abbildung 4: Schema des Korrosionssystems einer Metalloberfläche mit einem Elektrolyten (eigene Darstellung nach [10])

2.2 Kinetik der elektrochemischen Korrosion

Bei Korrosionsvorgängen handelt es sich um Phasengrenzreaktionen. Bei der elektrochemischen Korrosion erfolgt der Korrosionsangriff in Kombination eines Mediums mit einer elektrolytischen Leitfähigkeit. Der Elektrolyt kann hierbei im festen, flüssigen oder gelösten Zustand vorliegen [13]. Charakteristisch für elektrochemische Hochtemperaturkorrosion ist die Abwesenheit eines wässrigen Elektrolyten. In feststoffgefeuerten Dampferzeugern wirken hier Beläge als Feststoffelektrolyte, welche sich während des Betriebes auf den Rohroberflächen ausbilden. Unter gewissen Umständen können die Beläge niedrigschmelzende Bestandteile aufweisen, sodass in dem Falle flüssige bzw. partiell flüssige Elektrolyte vorliegen.

2.2.1 Elektrodenpotentiale

Beim Kontakt eines Metalls mit einem Elektrolyten treten elektrochemische Reaktionen auf, bei denen Masse und Ladung über die Phasengrenze ausgetauscht werden [12]. Wie in Kap. 2.1.2 beschrieben, treten hierbei Teilreaktionen auf, welche die Oxidation (anodische Teilreaktion) und die Reduktion (kathodische Teilreaktion) beschreiben. Die Anordnung des Metalls (Elektrode) in einem Elektrolyten wird als *Halbzelle* bezeichnet [14]. Zwei über einen äußeren Elektronenleiter verbundene Halbzellen werden als *elektrochemische Zelle* bezeichnet [6].

In Gleichung (3) ist eine Redoxreaktion (Halbzellenreaktion) eines Metalls (Me) dargestellt, bei der Metallionen (Me^{z+}) in Lösung gehen und sich wieder auf der Metalloberfläche ablegen. Die dargestellte Redoxreaktion findet in beide Richtungen statt, sodass kein Nettoverlust von Metallionen erfolgt. In dem Fall wird von einer *reversiblen Elektrodenreaktion* gesprochen [14].



Durch den Austausch von Metallionen über die Phasengrenze bildet sich ein elektrisches Feld zwischen den Elektronen auf der metallseitigen Phasengrenze und den Metallionen auf der elektrolytseitigen Phasengrenze. Der Austritt von Metallionen wird hierdurch erschwert, wogegen Metallionen gleichzeitig wieder aus dem Elektrolyten an die Metalloberfläche gebunden werden. Durch diesen ständigen Wechsel bildet sich ein Gleichgewichtszustand, bei dem die Anzahl ein- und austretender Metallionen gleich ist. Aufgrund des Ladungstransfers über die Phasengrenze entsteht eine Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt, welche im nachfolgenden Kapitel näher erläutert wird. Die Potentialdifferenz zum Elektrolyten kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird relativ zu einer Referenzelektrode angegeben. Im Gleichgewichtszustand wird diese als Gleichgewichtspotential E_{eq} bezeichnet [15]. Wird das Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen (Aktivität der Reaktanden: $a = 1$, $T = 298\text{ K}$, $p = 0,1013\text{ MPa}$ [6]) relativ zu einer Standardwasserstoffelektrode ermittelt, erhält man das Standardpotential E_0 . Die Standardpotentiale für verschiedene Elemente sind in der elektrochemischen Spannungsreihe aufgelistet [12]. Die Abweichung des Gleichgewichtspotentials vom Standardpotential lässt sich in Abhängigkeit der Aktivitäten der Redoxpartner a_{ox} und a_{red} mit der Nernst-Gleichung beschreiben [15]:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{R T}{z F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4)$$

Hierbei sind R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, z der Betrag der Ladungszahl der Ionen und F die Faraday-Konstante.

Im Falle von Korrosion treten *irreversible Elektrodenreaktionen* auf. Irreversible Elektrodenreaktionen können im Allgemeinen durch folgende Ursachen hervorgerufen werden [12]:

- Der Elektrolyt enthält anfänglich keine Ionen des Metalls
- Der Elektrolyt enthält fremdartige Ionen wie H^+ - oder Cl^- -Ionen
- Der Elektrolyt enthält Kationen von Metallen, die nicht dem Metall der Elektrode entsprechen
- Metallionen treten kontinuierlich und irreversibel in den Elektrolyten über

Das Elektrodenpotential kann bei irreversiblen Elektrodenreaktionen nicht durch die Nernst-Gleichung wiedergegeben werden und wird bei einer korrodierenden Elektrode als freies Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet [12]. Bei Korrosion treten an der Elektrode anodische und kathodische Teilreaktionen mit mindestens zwei verschiedenen Spezies auf. Bei dem in Kap. 2.1.2 gegebenen Beispiel sind diese Fe für die anodische Teilreaktion:



und H für die kathodische Teilreaktion:



Das freie Korrosionspotential liegt in dem Fall zwischen den Gleichgewichtspotentialen der Redoxreaktionen von $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ und $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ und wird somit als *Mischpotential* bezeichnet [12, 14].

Das Gleichgewichtspotential und das freie Korrosionspotential treten infolge von elektrochemischen Reaktionen auf, ohne dass eine externe Spannung angelegt wird. Das Anlegen einer externen Spannung wird als Polarisation und die angelegte Spannung als Überpotential η bezeichnet. Die Spannung zwischen einer Elektrode und einer Bezugselektrode im Kontakt mit demselben Elektrolyten wird als

Elektrodenpotential E bezeichnet, welches sich aus dem Gleichgewichtspotential, bzw. dem freien Korrosionspotential und dem Überpotential ergibt [6, 15]:

$$E = \eta + E_{eq} \quad (7)$$

bzw.

$$E = \eta + E_{corr} \quad (8)$$

2.2.2 Elektrische Doppelschicht

Die Potentialdifferenz, die sich im Gleichgewichtszustand ausbildet, kann mit der elektrischen Doppelschicht begründet werden. Treten im Falle von Korrosion positiv geladene Metallionen in den Elektrolyten über, erfährt die Elektrode eine negative Aufladung infolge der verbleibenden Elektronen. Dies bindet wiederum positiv geladene Ionen und Dipole an die Phasengrenze, wodurch sich eine Doppelschicht ausbildet. Die Doppelschicht wird hierbei mit einer Doppelschichtkapazität C_{dl} und dem Ladungstransferwiderstand R_p beschrieben [16]. In Analogie zu einem Plattenkondensator gilt allgemein für die Kapazität C mit der Ladungsmenge Q und der Spannung zwischen den Kondensatorelektroden U folgender Zusammenhang:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (9)$$

Die Doppelschichtkapazität C_{dl} wird hierbei aus den Ladungen an der elektrodenseitigen Phasengrenze Q^{Me} und an der elektrolytseitigen Phasengrenze Q^s gebildet. Weiterhin ist die Doppelschichtkapazität eine Funktion des Elektrodenpotentials, das wiederum mit dem Ladungstransferwiderstand einher geht [12]. Dieser beschreibt den Widerstand, den über die Phasengrenze ein- und austretende Ladungsträger überwinden müssen. Die Doppelschicht lässt sich mit einem Ersatzschaubild darstellen (Abbildung 5), bei dem Doppelschichtkapazität und Ladungstransferwiderstand parallel angeordnet sind. R_s beschreibt hierbei den ohmschen Widerstand des Elektrolyten.

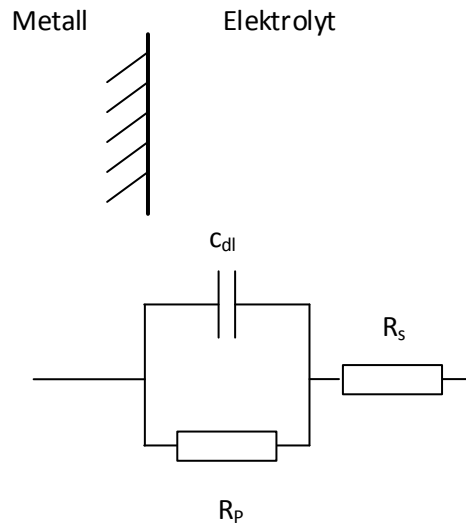


Abbildung 5: Ersatzschaubild der Doppelschicht an einer Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt [12]

Der schematische Aufbau der Doppelschicht (Abbildung 6) wird in drei Bereiche aufgeteilt, der inneren Helmholtzschicht (inner Helmholtz-Plane, IHP), der äußeren Helmholtzschicht (outer Helmholtz-Plane, OHP) und einer diffusen Schicht, welche auch als Gouy-Schicht bezeichnet wird [17]. Die IHP besteht im Wesentlichen aus adsorbierten Ionen und Dipolen. In der OHP befinden sich solvatisierte Ionen, welche ebenfalls vom elektrischen Feld der Elektrode angezogen werden, wogegen sich in der diffusen Schicht nur vereinzelte solvatisierte Ionen befinden.

Die Potentialänderung über der Doppelschicht ist in der IHP und OHP linear. In der Gouy-Schicht nimmt die Potentialänderung exponentiell ab. Die resultierende Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ ergibt sich aus dem Elektrodenpotential φ_{Me} und dem Elektrolytpotential φ_s mit

$$\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_s \quad (10)$$

Die Potentialdifferenz lässt sich nicht direkt messen. Hier werden Referenzelektroden verwendet, zu der die in Kapitel 2.2.1 diskutierten Änderungen des Elektrodenpotentials relativ angegeben werden können.

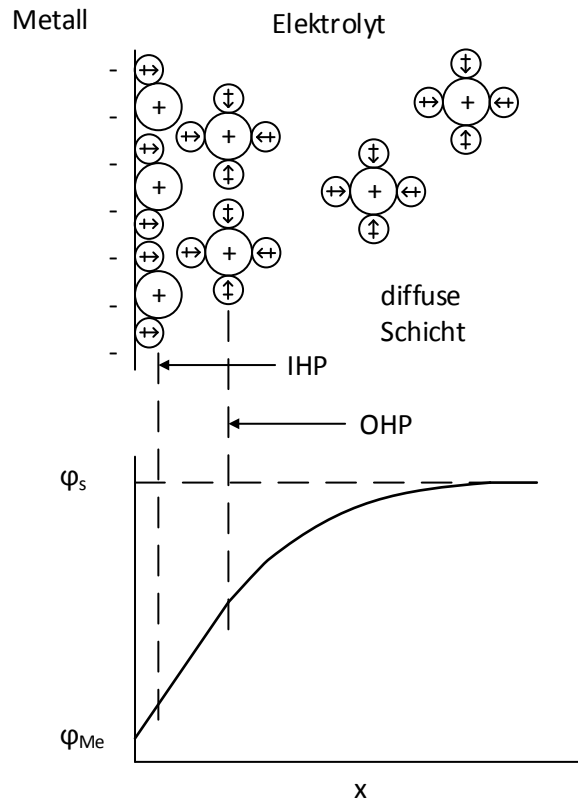


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt (eigene Darstellung nach [17] und [15])

2.2.3 Korrosionsstromdichte

Der Ladungstransfer über die Phasengrenze lässt sich durch Ströme beschreiben. Die austretenden Ladungsträger vom Metall zum Elektrolyten werden als anodischer Teilstrom I_a und eintretende Ladungsträger als kathodischer Teilstrom I_c bezeichnet. Die Summe der Teilströme wird als Summenstrom I_{res} bezeichnet. Bezogen auf die Oberfläche der Elektrode wird von Stromdichten i_a , i_c und i_{res} gesprochen. Für die Teilstromdichten als gerichtete Größen gilt die Vorzeichenkonvention $i_a > 0$ und $i_c < 0$. Sowohl im Gleichgewichtspotential als auch im freien Korrosionspotential ist die Summe der ein- und austretenden Ladungsträger gleich, sodass die Beträge der Teilstromdichten gleich groß sind. Für die Summenstromdichte gilt somit $i_{res} = 0$.

Bei reversiblen Elektrodenreaktionen lässt sich der Summenstrom als Funktion der Überspannung nach Gleichung (11) beschreiben [15]:

$$i_{res} = i_0 \left[\frac{C_{ox}(0,t)}{C_{ox}} e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - \frac{C_{red}(0,t)}{C_{red}} e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \right] \quad (11)$$

mit

$$\eta = E - E_{eq} \quad (12)$$

Die Austauschstromdichte i_0 entspricht hierbei den Beträgen der anodischen und kathodischen Teilstromdichten im Gleichgewichtspotential. Der Durchtrittsfaktor α beschreibt die Hemmung der anodischen Teilreaktion infolge des negativen Elektrodenpotentials, welches dem Ladungstransfer positiver Ionen entgegenwirkt. Für die kathodische Teilreaktion wird der Ladungstransfer entsprechend mit $1 - \alpha$ gehemmt. Der erste Term von Gleichung (11) beschreibt den Anteil des anodischen Teilstroms und der zweite Term den Anteil des kathodischen Teilstroms. Bei hohen positiven Überpotentialen ist der kathodische Anteil vernachlässigbar gering und der Summenstrom entspricht dem anodischen Teilstrom. Bei hohen negativen Überpotentialen entspricht der Summenstrom dagegen dem kathodischen Teilstrom. Bei extremen positiven und negativen Überpotentialen ist der exponentielle Anstieg des Summenstroms durch den Massentransport zur Phasengrenze limitiert. Der limitierende Massentransport wird mit den Faktoren $C_{ox}(0,t)/C_{ox}$ und $C_{red}(0,t)/C_{red}$ beschrieben. $C_{ox}(0,t)$ und $C_{red}(0,t)$ geben die Konzentration der Elektronenakzeptoren und –donatoren an der Phasengrenze zur Zeit t an. C_{ox} und C_{red} sind die Konzentrationen der Elektronenakzeptoren und –donatoren im Elektrolyten. Gleichung (11) wird als Stromdichte-Überpotential-Gleichung bezeichnet, dessen qualitativer Verlauf in Abbildung 7 dargestellt ist.

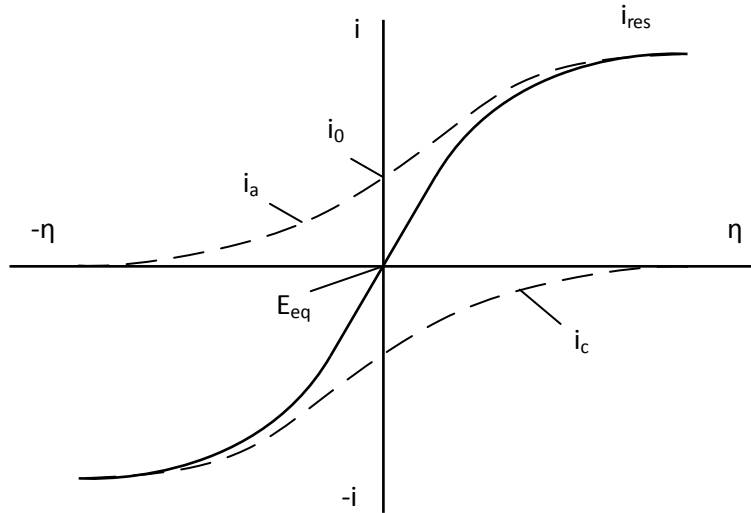


Abbildung 7: Qualitative Darstellung der Stromdichte-Überpotentialgleichung (eigene Darstellung nach [15])

Für kleine Überspannungen kann der limitierende Einfluss des Massentransports vernachlässigt werden. Gleichung (11) reduziert sich somit zu Gleichung (13), welche als Butler-Volmer-Gleichung bekannt ist [15].

$$i_{res} = i_0 \left[e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \right] \quad (13)$$

Für ein Korrosionssystem kann nach der Wagner-Traud-Theorie die Butler-Volmer-Gleichung wie folgt geschrieben werden [12]:

$$i_{res} = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta} \right] \quad (14)$$

mit

$$\eta = E - E_{corr} \quad (15)$$

Die Korrosionsstromdichte i_{corr} entspricht hierbei den Beträgen der anodischen und kathodischen Teilstromdichten im freien Korrosionspotential. Die Korrosionsstromdichte gibt Aufschluss über die Intensität des Ladungstransfers über die Phasengrenze und somit über die Intensität der

Korrosionsreaktionen. Als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit gilt es daher die Korrosionsstromdichte der elektrochemischen Korrosionsreaktionen zu bestimmen. Die Korrosionsstromdichte kann jedoch nicht direkt gemessen werden, es kann nur der Summenstrom messtechnisch erfasst werden. Dennoch kann die Korrosionsstromdichte mit Hilfe von Tafel-Diagrammen bestimmt werden, in denen die Butler-Volmer-Gleichung halblogarithmisch aufgetragen wird (Abbildung 8) [18].

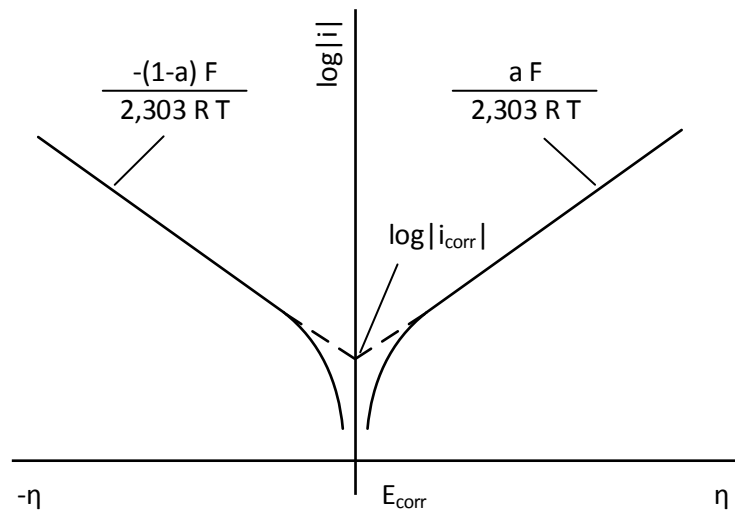


Abbildung 8: Qualitative Darstellung eines Tafel-Diagramms [18]

Für große positive Überpotentiale, ist der kathodische Teilstrom vernachlässigbar gering, sodass der Verlauf der Summenstromdichte in der halblogarithmischen Darstellung in eine Gerade übergeht. Mit dem Wechsel zur Basis 10 gilt für die Steigung der Geraden $\frac{a F}{2,303 R T}$. Selbiges gilt für große negative Überpotentiale bei denen der anodische Teilstrom vernachlässigt werden kann. Hier beträgt die Steigung $\frac{-(1-a) F}{2,303 R T}$. Die Geraden werden als Tafel-Geraden bezeichnet. Veranschaulichend lässt sich die Ermittlung der Korrosionsstromdichte mit Hilfe von Tafel-Diagrammen beschreiben, bei denen sich die extrapolierten Tafelgeraden in $\log i_{corr}$ schneiden. Dazu wird die Butler-Volmer-Gleichung zunächst nach einer McLaurin-Reihe entwickelt, bei der für Exponentialfunktionen mit der Entwicklungsstelle $x=0$

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (16)$$

und

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n!} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (17)$$

gilt. Für kleine Überpotentiale wird die Entwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen, sodass sich für die Entwicklung der Butler-Volmer-Gleichung um $\eta=0$

$$i_{res} = i_{corr} \left\{ 1 + \frac{\alpha F}{R T} \eta - \left[1 - \frac{(1 - \alpha) F}{R T} \eta \right] \right\} \quad (18)$$

ergibt. Wird der Wechsel zur Basis 10 im Tafel-Diagramm berücksichtigt, ergibt sich für Gleichung 18

$$i_{res} = 2,303 i_{corr} \left[\frac{\alpha F}{2,303 R T} + \frac{(1 - \alpha) F}{2,303 R T} \right] \eta \quad (19)$$

Die Steigungen der Tafel-Geraden werden hierbei in der Regel zu den sogenannten Tafel-Koeffizienten b_a und $|b_c|$ zusammengefasst. Zur näheren Betrachtung der Steigung der Summenstromdichte im Bereich von $\eta \rightarrow 0$ wird Gleichung (19) nach η gelöst, sodass für die Steigung um $\eta \rightarrow 0$

$$\left(\frac{d\eta}{di_{res}} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|) i_{corr}} \quad (20)$$

gilt. Die Steigung der Stromdichte-Überpotentialkurve ist für kleine Überpotentiale linear und hat den Charakter eines Widerstandes. Die Steigung im Korrosionspotential wird daher als (linearer) Polarisationswiderstand R_p bezeichnet. Weitere Bezeichnungen sind Durchtrittswiderstand [13] oder Ladungstransferwiderstand [15]. Für den Polarisationswiderstand gilt mit der Elektrodenoberfläche A :

$$R_p = \frac{1}{A} \left(\frac{d\eta}{di_{res}} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \left(\frac{d\eta}{dI_{res}} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (21)$$

Mit Gleichung (21) kann die Korrosionsstromdichte als Funktion des Polarisationswiderstandes berechnet werden:

$$i_{corr} = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|) A R_p} = \frac{B}{A R_p} \quad (22)$$

Die Berechnung der Korrosionsstromdichte als Funktion des Polarisationswiderstandes wird als Stern-Geary-Beziehung bezeichnet [16]. Die Steigungen der Tafel-Geraden werden dabei als B-Wert (oder Stern-Geary-Konstante) zusammengefasst. Die Bestimmung der Korrosionsstromdichte als Funktion des Polarisationswiderstandes wird im Allgemeinen als LPR-Verfahren (linear polarisation resistance) bezeichnet.

2.2.4 Korrosionsgeschwindigkeit

Der Zusammenhang zwischen Korrosionsstromdichte und Korrosionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe des faradayschen Gesetzes gezeigt werden. Das faradaysche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Umsetzung einer Stoffmenge und der elektrischen Ladung bei elektrochemischen Reaktionen. Die Abscheidung der Stoffmenge n eines Ions mit der Ladungszahl z erzeugt hierbei die Ladung Q gemäß dem faradayschen Gesetz [12]:

$$Q = n z F \quad (23)$$

Die Faraday-Konstante F ist hierbei das Produkt der Elementarladung e und der Avogadro-Konstante N . Die elektrische Ladung Q (oder Elektrizitätsmenge) kann hierbei als integrale Größe der Stromstärke über der Zeit $Q = \int I dt$ beschrieben werden. Bei elektrochemischen Reaktionen gibt die Korrosionsstromdichte die anodische Teilstromdichte wieder, bei der Metallionen vom Grundwerkstoff gelöst werden und zu einem Materialverlust führen. Der Massenverlust Δm eines Metalls mit der molaren Masse M_{Me} kann somit als Funktion der Korrosionsstromdichte, bzw. als Funktion der Korrosionsladungsdichte q_{corr} wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta m = \frac{A M_{Me}}{z F} \int i_{corr} dt = \frac{A M_{Me}}{z F} q_{corr} \quad (24)$$

Die abgezehrte Höhe h pro Zeiteinheit gibt die Korrosionsgeschwindigkeit als Abzehrrate CR wieder. Die Höhe wird aus Δm mit der Dichte ρ und der Oberfläche A berechnet, sodass die Ableitung von Gleichung (24) die Abzehrrate als Funktion der Korrosionsstromdichte wiedergibt:

$$\frac{dh}{dt} = CR = \frac{M_{Me}}{z \rho F} i_{corr} \quad (25)$$

2.2.5 Methoden zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte

Voltammetrie

Die Voltammetrie ist ein analytisches Verfahren, bei dem Strom- und Spannungsmessungen an einer elektrochemischen Zelle durchgeführt werden. Mit Hilfe der resultierenden Strom-Spannungskurven lassen sich Anionen, Kationen oder elektrochemisch aktive Gruppen eines Moleküls identifizieren und quantifizieren [19]. Weiterhin lassen sich mit Hilfe der Voltammetrie Stromdichte-Spannungskurven von Korrosionssystemen erstellen, mit denen eine vollständige Beschreibung des Systems möglich ist [20]. Aus den Stromdichte-Spannungskurven können Tafel-Diagramme erstellt werden, mit denen Korrosionsstromdichte und Steigungen der Tafelgeraden (B-Wert) bestimmt werden können. Zudem kann die Gleichgewichtsspannung relativ zu einer Bezugselektrode ermittelt werden. Als gängige Methoden sind hier die Linear Sweep Voltammetry (LSV) und die Cyclic Voltammetry (CV) zu nennen [21].

Harmonische Verzerrungsanalyse (Harmonic Distortion Analysis; HDA)

Bei der harmonischen Verzerrungsanalyse wird das Korrosionssystem mit einer sinusförmigen und niederfrequenten Spannung polarisiert. Die resultierende Stromdichte wird neben der aufgeprägten Spannung durch das Korrosionspotential beeinflusst. Zudem wird die Wellenform der resultierenden Stromdichte durch die Nichtlinearität der Stromdichte-Überspannungscharakteristik beeinflusst, sodass das Stromsignal Harmonische der aufgeprägten Frequenz enthält. In [22] wird in einer mathematischen Herleitung eine Korrelation zwischen den Amplituden der Harmonischen und der Korrosionsstromdichte gefunden. Die Korrosionsstromdichte lässt sich mit den ersten drei Amplituden $\hat{i}_1 - \hat{i}_3$ der Harmonischen wie folgt berechnen:

$$i_{corr} = \frac{\hat{i}_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2 \hat{i}_1 \hat{i}_3 - \hat{i}_2^2}} \quad (26)$$

Die Herleitung geht mit vielen Annahmen einher, bei denen u.a. der Einfluss des Elektrolytwiderstandes vernachlässigbar gering ist. Da der Elektrolytwiderstand bei festen Belägen sehr hoch und damit nicht vernachlässigbar ist, wären gesonderte Untersuchungen notwendig, um die Anwendbarkeit der HDA auf die Problematik der Hochtemperaturkorrosion zu prüfen.

Elektrochemische Rauschmessung (Electrochemical Noise; ECN)

Bei der elektrochemischen Rauschmessung werden Schwankungen des Korrosionspotentials (electrochemical potential noise) und des Summenstromes (electrochemical current noise) gemessen. Die Schwankungen bzw. das Rauschen wird durch ein kurzzeitiges Ungleichgewicht zwischen anodischen und kathodischen Teilreaktionen hervorgerufen [23]. Die Strom- und Potentialschwankungen können mittels Zero-Resistance-Ammetry bzw. mit hochohmigen Spannungsmessgeräten gemessen werden, aus denen wiederum die Standardstrom- und Standardpotentialabweichungen σ_I und σ_U berechnet werden können. Der Quotient der Standardabweichungen hat den Charakter eines Widerstandes, welcher als Rauschwiderstand (electrochemical noise resistance) R_{ECN} bezeichnet wird. In [24] wird in einer theoretischen Herleitung gezeigt, dass der Rauschwiderstand dem linearen Polarisationswiderstand entspricht. Der lineare Polarisationswiderstand kann demnach anhand der Rauschmessungen nach Gleichung (27) bestimmt werden.

$$R_p = R_{ECN} = \frac{\sigma_U}{\sigma_I} \quad (27)$$

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Doppelschicht der Phasengrenze zunächst mit dem Ersatzschaubild nach Abbildung 5 beschrieben. Wird das System mit einer Wechselspannung polarisiert, kann die Impedanz Z der Phasengrenze als Funktion der Erregerfrequenz ω wie folgt formuliert werden [16]:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} - \frac{\omega C_{dl} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} j \quad (28)$$

Die Impedanz wird hierbei als komplexe Größe mit Realteil Re und Imaginärteil Im (imaginäre Einheit j) dargestellt. Die Grenzfälle der Impedanz sind in Gleichung (29) für sehr niedrige Frequenzen und in Gleichung (30) für sehr hohe Frequenzen gegeben, bei denen für den Imaginärteil jeweils $Im = 0$ gilt.

$$Z(\omega \rightarrow 0) = R_p + R_s \quad (29)$$

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = R_s \quad (30)$$

Für die Ermittlung des LPR wird das System üblicherweise mit einer Sinusspannung polarisiert, deren Erregerfrequenz zwischen den Größenordnungen 10^{-6} - 10^6 Hz variiert. Der LPR ergibt sich somit aus Impedanzmessungen bei hohen und niedrigen Frequenzen wie folgt:

$$R_p = Z(\omega \rightarrow 0) - Z(\omega \rightarrow \infty) \quad (31)$$

Veranschaulichend können $R_p + R_s$ und R_s aus dem Bodediagramm ausgelesen werden, bei dem der Betrag der Impedanz $|Z|$ über der Erregerfrequenz aufgetragen wird (Abbildung 9). Werden die Imaginär- und Realteile der Impedanz im Nyquistdiagramm (Impedanzspektrum) dargestellt, können $R_p + R_s$ und R_s an den Schnittpunkten der Ortskurve mit der Realteil-Achse ausgelesen werden. Zudem kann die Kapazität der Doppelschicht mit der Erregerfrequenz im Scheitelpunkt der Ortskurve $\omega_{I,max}$ wie folgt berechnet werden [25]:

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_{I,max} R_p} \quad (32)$$

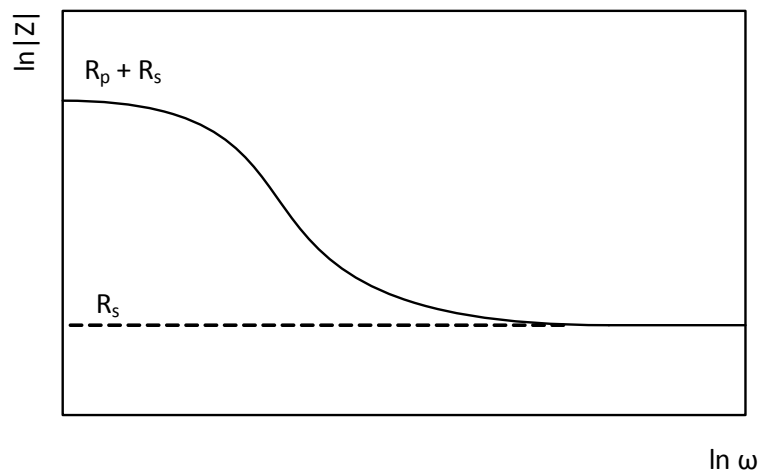


Abbildung 9: Darstellung des Ersatzschaubildes der Phasengrenze im Bodediagramm

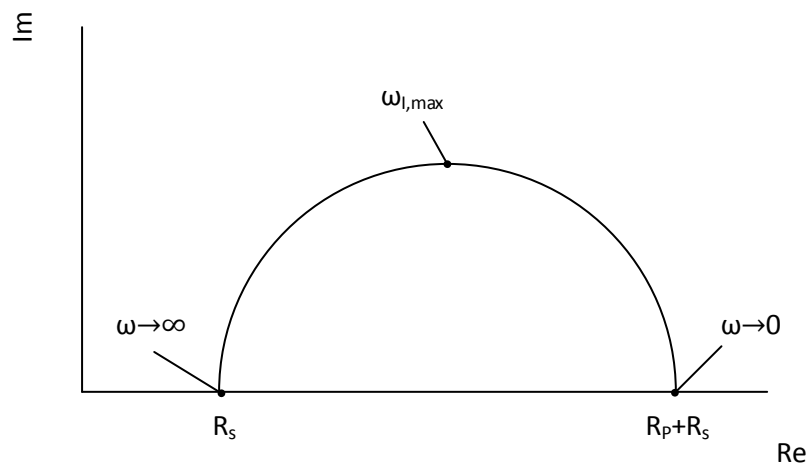


Abbildung 10: Darstellung des Ersatzschaubildes im Nyquistdiagramm

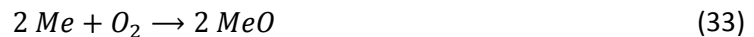
2.3 Korrosionsmechanismen

Bei der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen kann der Korrosionsangriff sowohl aus der Gasphase als auch aus der Belagsphase erfolgen. Beide Fälle werden in den folgenden Unterkapiteln getrennt betrachtet.

2.3.1 Hochtemperaturkorrosion durch die Gasphase

Oxidation

Bei (elektro-) chemischen Reaktionen wird die Abgabe von Elektronen im Allgemeinen als Oxidation bezeichnet. Im Zusammenhang der Hochtemperaturkorrosion beschreibt die Oxidation jedoch die Reaktion eines Metalls mit dem Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre:



Die Reaktion des Werkstoffes mit Sauerstoff wird als Verzunderung bezeichnet. Bei der Verzunderung bilden sich äußerlich gut erkennbare Deckschichten (Zunderschicht). Bei niedrigeren Temperaturen oder kurzen Verweilzeiten bilden sich dünnere Oxidschichten, welche als Anlaufschichten bezeichnet werden. Die Oxidation ist der am häufigsten auftretende Korrosionsvorgang, da in den meisten technisch vorkommenden Atmosphären Sauerstoff enthalten ist [7]. Dennoch ist die Oxidation in den meisten Fällen nicht der schädigende Korrosionsmechanismus. Gerade die Oxidation durch die Gasphase führt im Allgemeinen zu gut anhaftenden Oxidschichten, welche andersartige Korrosionsangriffe hemmen und den Werkstoff somit schützen. Die in der Kraftwerkstechnik relevanten Oxidationsvorgänge sind mit einer Massenzunahme verbunden, deren Gesetzmäßigkeiten qualitativ in Abbildung 11 dargestellt sind.

Die Massenzunahme, und somit die Deckschichtbildung, verläuft bei moderaten Temperaturen, die deutlich unterhalb 500°C liegen, nach einem logarithmischen Oxidationsgesetz. Hierbei treten zu Beginn hohe Oxidationsraten auf, welche sich mit fortschreitender Zeit verlangsamen und letztendlich zum Erliegen kommen. Der Werkstoff ist somit vollkommen geschützt und es tritt praktisch keine Oxidation mehr auf.

Bei höheren Temperaturen treten zu Beginn ebenfalls hohe Oxidationsraten auf, welche sich mit der Zeit verlangsamen. Anders als bei einem logarithmischen Deckschichtwachstum kommt die Oxidation jedoch nicht zum Erliegen. In dem Fall wird die Massenzunahme Δm mit parabolischen Oxidationsgesetzen beschrieben:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p t \quad (34)$$

mit der Bauteiloberfläche A und der parabolischen Wachstumskonstante k_p . Die parabolische Wachstumskonstante ist hierbei temperaturabhängig, und nimmt mit steigender Temperatur exponentiell zu [7].

Der grundsätzlich positive Einfluss von Oxidschichten auf die Hochtemperaturkorrosion besteht nur bei geschlossenen Deckschichten, sodass ein weiterer Kontakt von Sauerstoff mit dem Werkstoff unterbunden bzw. stark behindert ist. Brechen die Oxidschichten jedoch auf, erhält der Sauerstoff Kontakt zum ungeschützten Werkstoff. Durch die erneute Oxidation des Metalls bilden sich voluminöse Oxidschichten, die von der Metalloberfläche abplatzen können. Dieser Vorgang wird als Durchbruch- oder Breakaway-Oxidation bezeichnet. Das Abplatzen der Oxidschicht kann durch thermische und mechanische Belastungswechsel begünstigt werden [26].

Bei einigen Metallen kann es bei hohen Temperaturen zur Oxidation mit linearem Schichtdickenwachstum kommen. Weiterhin können sich bei hohen Temperaturen flüssige oder flüchtige Oxide bilden, was einen linearen Massenverlust zur Folge hat. Beide Gesetzmäßigkeiten spielen in der Kraftwerkstechnik eine untergeordnete Rolle und seien an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

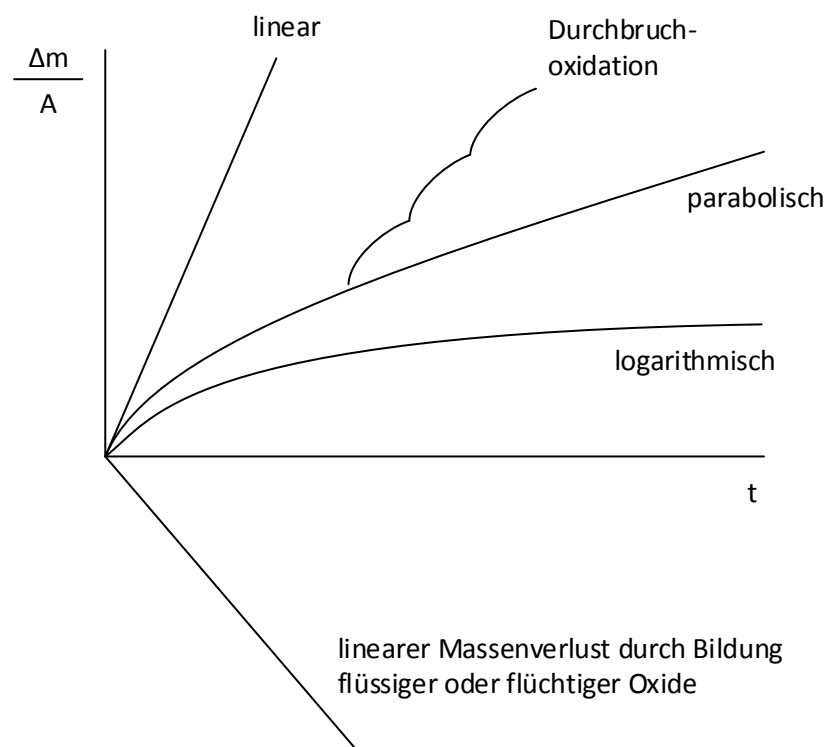


Abbildung 11: Qualitative Darstellung verschiedener Gesetzmäßigkeiten des Deckschichtwachstums durch Oxidation (eigene Darstellung nach [7])

Sulfidierung

Bei hohen Temperaturen erfolgt die Sulfidierung wie bei der Oxidation nach parabolischen oder linearen Gesetzmäßigkeiten. Die Sulfidierung erfolgt dabei mit mehreren Größenordnungen höheren Reaktionsraten, sodass die Sulfidierung ein deutlich höheres Schädigungspotential aufweist [27]. Die höheren Reaktionsraten können mit der Fehlstellendichte im Sulfidzunder begründet werden. Oxidschichten weisen ebenfalls Fehlstellen auf, jedoch ist die Fehlstellendichte in der Sulfidzunderschicht um ein vielfaches höher. Die Diffusion korrosiver Spezies durch die Zunderschicht wird durch eine hohe Fehlstellendichte begünstigt. Im Gegensatz zur Oxidation bilden Sulfide daher keine schützenden Deckschichten [28].

Hohe Korrosionsgeschwindigkeiten treten durch Sulfidierung in reduzierenden Atmosphären auf. Hier werden sowohl Metalloxide der Deckschicht als auch der Grundwerkstoff sulfidiert. Insbesondere H_2S -haltige Atmosphären bergen ein hohes Schädigungspotential [29]. Hierbei ist die Korrosionsgeschwindigkeit sowohl von der H_2S -Konzentration (degressiv mit steigender Konzentration) als auch von der Temperatur (exponentiell mit steigender Temperatur) abhängig [30].

In oxidierenden Atmosphären ist das Schädigungspotential eher gering. Hier tritt erst bei hohen Temperaturen und hohen SO_2 -Partialdrücken signifikante Sulfidierung auf. Dennoch kann bei niedrigen SO_2 -Partialdrücken die Stabilität der Oxideckschicht beeinträchtigt werden, was wiederum eine verminderte Oxidationsbeständigkeit zur Folge haben kann [7].

Chlorierung

Die Chlorierung durch die Gasphase kann durch verschiedenste Chlorverbindungen erfolgen. In der Kraftwerkstechnik erfolgt die Chlorierung jedoch am häufigsten durch molekulares Chlor (Cl_2) und Chlorwasserstoff (HCl) [31]. Die Chlorierung durch HCl erfolgt fast ausschließlich in reduzierenden Atmosphären, wobei schützende Oxidschichten bzw. der Grundwerkstoff direkt angegriffen werden [32]. Der Angriff erfolgt hierbei durch molekulares Chlor, welches sich durch die Dissoziation von HCl bildet [33]. Wie bei der Oxidation und der Sulfidierung bilden die Chloride der Korrosionsprodukte eine Deckschicht. Bei Temperaturen unterhalb von 500°C erfolgt die Deckschichtbildung mit einer parabolischen Massenzunahme. Bei höheren Temperaturen bilden sich zunehmend volatile Metallchloride, und die Chloridschicht wird zunehmend poröser. In diesem Falle erfolgt ein linearer Massenverlust [34].

Unter oxidierenden Bedingungen erfolgt die Chlorierung hauptsächlich durch molekulares Chlor, wobei der Werkstoff durch Cl_2 wiederholt in einem Kreislauf angegriffen wird [35]. Cl_2 diffundiert

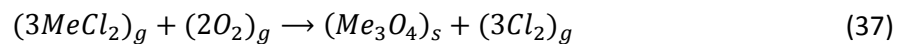
hierbei zunächst durch die eigentlich schützende Oxidschicht zur Metall-Metalloxid-Grenzfläche und reagiert mit dem Metall zu Metallchloriden:



Aufgrund der Metalloxidbildung herrschen durch die Reaktion des Sauerstoffes mit dem Metall geringe Sauerstoffpartialdrücke an der Metall-Metalloxid-Grenzfläche vor. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken sind Metallchloride thermodynamisch stabil. Aufgrund hoher Sättigungsdrücke von Metallchloriden verdampfen diese (Gleichung (36)), und diffundieren nach außen in die Metalloxidschicht hinein.



Mit zunehmenden Abstand zur Metall-Metalloxid-Grenzfläche nimmt der Sauerstoffpartialdruck zu, sodass Metallchloride zu Metalloxiden und molekularem Chlor reagieren:



Das Chlor kann Richtung Rauchgas, oder aber auch wieder Richtung Metall diffundieren und neue Metallchloride bilden. Der Kreislauf wäre somit geschlossen. Die Bruttoreaktion beschreibt hierbei die Oxidation des Metalls:



Das Chlor hat demzufolge eine Katalysatorfunktion und wird durch den Korrosionsvorgang nicht „verbraucht“. Zudem ist für die Reaktion Sauerstoff erforderlich, sodass für diesen Korrosionsmechanismus oxidierende Bedingungen vorherrschen müssen. Der Korrosionsmechanismus wird daher auch als chlorkatalytische oder aktive Oxidation bezeichnet [36]. In Abbildung 12 ist der Mechanismus der chlorkatalytischen Oxidation schematisch anhand einer Fe-Cr-Legierung dargestellt.

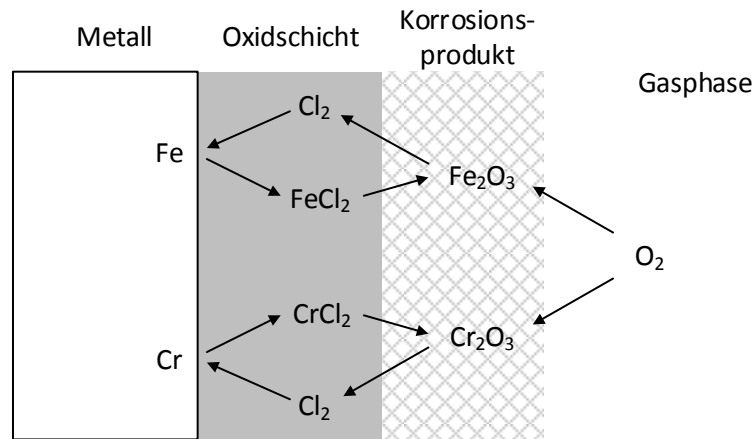


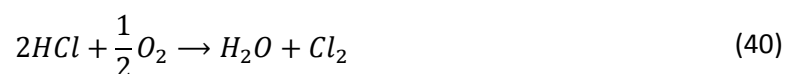
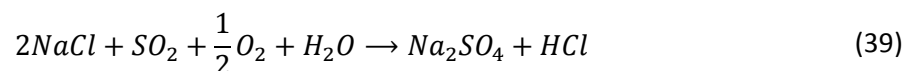
Abbildung 12: Schematische Darstellung der chlorkatalytischen Oxidation (eigene Darstellung nach [31])

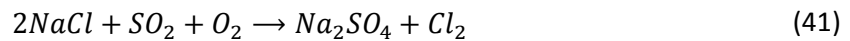
2.3.2 Hochtemperaturkorrosion unter Belägen

Korrosion unter festen Belägen

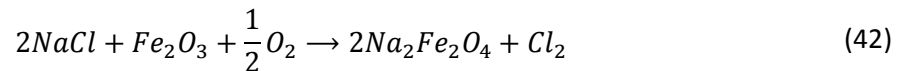
Hochtemperaturkorrosion unter trockenen Belägen tritt häufig in Form von Chlorkorrosion auf. Der Korrosionsmechanismus tritt hierbei, wie bei der Chlorierung aus einer oxidierenden Gasphase, als chlorkatalytische Oxidation auf. Das Chlor stammt jedoch nicht aus der Gasphase, sondern aus salzhaltigen Belägen, welche sich während des Anlagenbetriebes auf den Rohroberflächen ausbilden. Molekulares Chlor wird im Wesentlichen durch Sulfatierung oder Oxidation der Belagschloride freigesetzt [26, 37]. Die Chlorkorrosion setzt hierbei schon weit unterhalb der Schmelztemperatur der Belagschloride ein, sodass der Korrosionsangriff unter festen Belägen stattfindet [38].

Die Sulfatierung ist im Folgenden anhand der Reaktion mit Schwefeldioxid aus dem Rauchgas mit den Belagschloriden beschrieben. Hierbei kann Chlorwasserstoff freigesetzt werden (Gleichung (39)), welches mit Sauerstoff zu molekularem Chlor und H_2O reagiert (Gleichung (40)). Zudem kann molekulares Chlor direkt durch die Sulfatierung freigesetzt werden (Gleichung (41)) [37].





Die Oxidation der Belagschloride kann zum einen mit Sauerstoff aus der Rauchgasatmosphäre [39], zum anderen aber auch mit Oxiden der Oxidschicht auf der Metalloberfläche erfolgen (Gleichung (42)) [40]. Dies führt zu porösen Oxidschichten, welche den Grundwerkstoff nur gering schützen.



Korrosion unter schmelzflüssigen Belägen

Die Hochtemperaturkorrosion unter geschmolzenen Salzbelägen zeichnet sich grundsätzlich durch einen deutlich stärkeren Korrosionsangriff aus als unter festen Belägen. Salzschnmelzen ermöglichen einen besseren Kontakt zwischen Belag und Werkstoffoberfläche und führen somit zu einem aggressiveren Korrosionsangriff, wobei die Korrosionsmechanismen der Korrosion unter festen Belägen ähneln [38]. Die Hochtemperaturkorrosion unter Salzschnmelzen wird auch als Heißgaskorrosion bezeichnet.

Die Korrosionsmechanismen der Heißgaskorrosion sind im Zusammenspiel aller Einflussgrößen außerordentlich komplex. So treten Salzschnmelzen auch unterhalb der Schmelztemperatur der reinen Salze in Form von niedrighschmelzenden Eutektika auf [7]. Dabei kann die Heißgaskorrosion in weitere Korrosionsmechanismen unterteilt werden [41]:

- Korrosion durch Chlor bei der Sulfatierung von chloridischen Aerosolen. Vorwiegend im Temperaturbereich 200°C-450°C.
- Korrosion durch Chloridschnmelzen im Temperaturbereich 200°C-450°C.
- Korrosion durch Alkalisulfatschnmelzen im Temperaturbereich >550°C.

Die Sulfatierung chloridischer Aerosole tritt dabei, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, mit festen aber auch mit schmelzflüssigen Belägen auf.

Bei den Chloridschnmelzen sind Zink- und Bleichloride zu nennen, welche mit Natrium- bzw. Kaliumchlorid Eutektika bilden, die bereits ab 200°C schmelzflüssig vorliegen können [42]. Die Schnmelze reagiert mit der Oxidschicht unter Bildung von molekularem Chlor, was wiederum mit dem Metall des Grundwerkstoffes reagiert.

Bei den Alkalisulfatschmelzen treten u.a. Alkalisulfate, Alkalipyrosulfate oder Natriumsulfateutektika auf. Insbesondere Alkalipyrosulfate weisen niedrige Schmelztemperaturen auf ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$: 398°C; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$: 454°C) [33]. Hierbei kommt es zum Aufschluss der Oxidschicht unter Bildung von Eisensulfaten. Das Eisensulfat zersetzt sich in oxidierender Atmosphäre zu Eisenoxid und korrosivem SO_3 , welches mit dem Grundwerkstoff des Metalls reagiert [31].

2.4 Verfahrenstechnische Ursachen der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion

Die Betriebsweise der Kraftwerksanlagen haben einen Einfluss auf die feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion der Anlagenteile. Maßgeblichen Einfluss haben hier die verwendeten Brennstoffe, mit denen korrosive Medien in den Prozess eingebracht werden. Aber auch die Prozessführung hat hierbei einen Einfluss, bei der wiederum in unterschiedlichen Anlagentypen unterschiedliche Einflussparameter zu beachten sind. Im Folgenden werden daher die korrosiven Eigenschaften der Brennstoffe sowie die korrosionsrelevanten Dampferzeugercharakteristiken diskutiert.

2.4.1 Brennstoffcharakterisierung – korrosive Brennstoffanteile

In feststoffgefeuerten Dampferzeugern kommen Brennstoffe wie Braun- und Steinkohle, Biomasse und Hausmüll zum Einsatz. In Anlagen zur Stromerzeugung werden überwiegend Braun- und Steinkohle genutzt. Die Art und Beschaffenheit der Brennstoffe sind für die Auslegung und den Betrieb von Feuerungsanlagen äußerst wichtig. Die wichtigsten Kennwerte der Brennstoffe sind:

- Heizwert
- Aschegehalt
- Wassergehalt
- Flüchtige Bestandteile
- Elementaranalyse des Brennstoffes
- Schwefelgehalt
- Elementaranalyse der Asche
- Schmelzverhalten der Asche
- Mahlbarkeit des Brennstoffes

Hinsichtlich der Hochtemperaturkorrosion haben die Schwefel- und Chlorgehalte der Brennstoffe einen maßgeblichen Einfluss. In der Literatur sind gängige Schwefel- und Chlorgehalte verschiedener Brennstoffe nach Tabelle 1 angegeben. Tatsächlich können durchaus höhere Schwefel- und Chlorgehalte auftreten. So beträgt der Schwefelgehalt der Steinkohlesorte US-High-S bis zu 2,5 %. Bei verschiedenen Biomassen treten hohe Chlorgehalte bis zu 0,7 % (Reis- und Weizenstroh) auf [43]. Schwefel und Chlor treten dabei anorganisch und organisch gebunden auf.

Tabelle 1: Schwefel- und Chlorgehalte verschiedener Brennstoffe [44]

Brennstoff	S [%]	Cl [%]
Steinkohle	0,5-1,1	< 0,2
Braunkohle	0,1-2	0,005-0,02
Restabfall	0,05-0,1	0,1-1
Holz	0,01-0,02	0,005-0,02

Ein weit verbreiteter Ansatz zur Beurteilung der korrosiven Eigenschaften eines Brennstoffes ist das Schwefel-zu-Chlor-Verhältnis [45, 46]. Demnach gelten Brennstoffe mit einem Verhältnis $S/Cl < 2$ als Brennstoffe mit hohem Korrosionsrisiko und Brennstoffe mit einem Verhältnis $4 > S/Cl > 2$ als Brennstoffe mit geringem Korrosionsrisiko. Bei Brennstoffen mit einem Verhältnis $S/Cl > 4$ tritt nahezu keine Korrosion durch die im Brennstoff enthaltenen Chloride auf. Dies ist mit der Sulfatierung von Chloriden gemäß Gleichung (39) zu Begründen. Findet diese Reaktion nicht in der Belagsschicht auf der Rohrkonstruktion eines Dampferzeugers sondern im Flugstrom statt, sulfatieren Alkalichloride, bevor sie auf die Rohroberfläche gelangen [47]. Das entstandene HCl reagiert in der Folgereaktion nach Gleichung (40) zu molekularem Chlor, welches die Brennkammer mit dem Rauchgasstrom verlässt. Eine Schädigung der Rohre durch eine chlorkatalytische Oxidation wird somit unterbunden bzw. verringert. Der zuvor beschriebene Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

Die Sulfatierung der Chloride kann durch eine Zugabe schwefelhaltiger Additive begünstigt werden. Bei Brennstoffen mit geringem S/Cl -Verhältnis wie Müll oder Biomasse kann Ammoniumsulfat $((NH_4)_2SO_4)$ der Verbrennung zugegeben werden, wodurch die Hochtemperaturkorrosion durch Chloride vermindert wird. Die Zugabe schwefelhaltiger Additive ist unter dem Begriff „ChlorOut-Verfahren“ bekannt [48, 49].

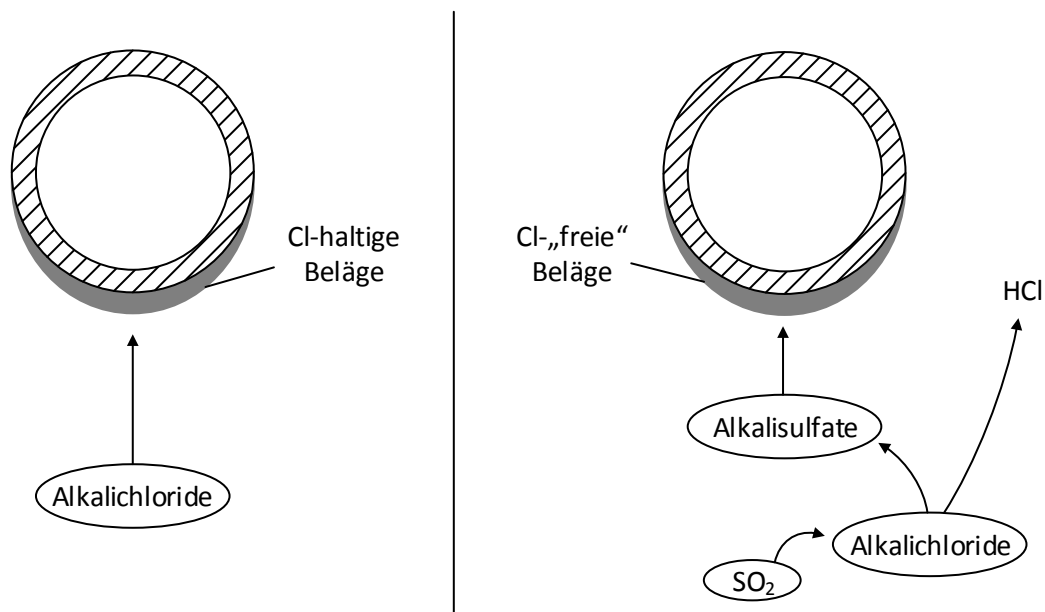


Abbildung 13: Einfluss des S/Cl-Verhältnis auf die feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion, links: starke Korrosion infolge $S/Cl < 2$; rechts: keine Korrosion infolge $S/Cl > 4$ (eigene Darstellung)

Die Festlegung stofflicher Grenzwerte zur Bewertung der korrosiven Brennstoffeigenschaften bzw. zur Reduzierung der Korrosionsbelastung ist nur bedingt praxistauglich, da die Brennstoff-Feuerungs-Wechselwirkung vernachlässigt wird [50]. Die Beurteilung der Brennstoffe nach dem S/Cl-Verhältnis ist allenfalls in oxidierenden Bedingungen gerechtfertigt. Bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung bilden sich korrosive Gase wie H_2S , was starke Hochtemperaturkorrosion hervorruft. Hohe Schwefelgehalte wären in diesem Fall nachteilig.

2.4.2 Korrosionsrelevante Dampferzeugercharakteristiken

Braun- und steinkohlegefeuerte Anlagen (Staubfeuerungen)

Ein Dampferzeuger besteht aus mehreren Bereichen, die feuerungs- und arbeitsmittelseitig unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt sind. In Abbildung 14 ist ein Einzug-Zwangdurchlauf-Dampferzeuger schematisch dargestellt. Die Staubbrenner sind im unteren Bereich des Dampferzeugers angeordnet, sodass die eigentliche Verbrennung am Ende der Strahlungsheizflächen abgeschlossen ist. Am Ende des Feuerungsraumes sind die Heizflächen der Überhitzer, der Zwischenüberhitzer und der Speisewasservorwärmung (Economiser) angeordnet. In den Verdampferheizflächen betragen die Medientemperaturen bis zu 450°C , in den Überhitzern bis zu 600°C und in den Zwischenüberhitzern bis zu 620°C [32, 51]. Die Verdampferwände sind als Rohr-Steg-

Rohr-Konstruktionen ausgeführt, welche auch als Membranwände bezeichnet werden. Die Überhitzerheizflächen sind in der Regel als Rohrbündel ausgeführt.

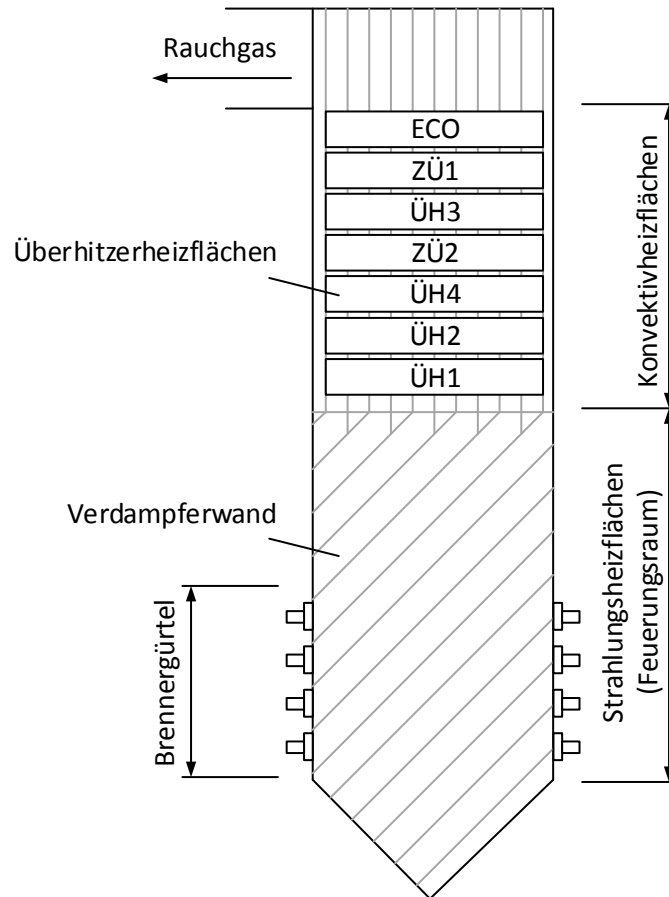


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Einzug-Zwangdurchlauf-Dampferzeugers (eigene Darstellung nach [32])

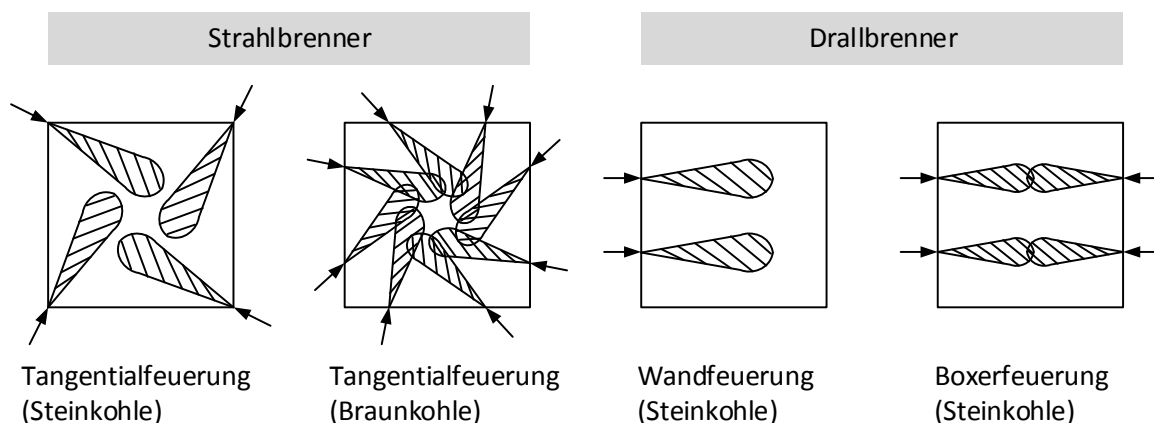
Um einen möglichst hohen Dampferzeugerwirkungsgrad zu erzielen, werden die Brennstoffe mit einem geringen Luftüberschuss verbrannt. Typische Werte für Luftzahlen sind $\lambda = 1,1 - 1,2$ [51]. Der gemahlene Brennstoff und die Verbrennungsluft werden über komplexe Brennersysteme in den Feuerungsraum eingebracht, durch deren Justierung die Verbrennung beeinflusst wird. In Abbildung 15 sind gängige Anordnungen von Staubbrennern in braun- und steinkohlegefeuerten Anlagen dargestellt. Die an die Brenner gestellten Anforderungen sind u.a. [52]:

- stabile Zündung des Brennstoffes
- kontrollierte Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft
- vollständige Verbrennung
- minimale Verschlackung der Feuerungswände
- möglichst oxidierende Wandatmosphären

- Betrieb mit unterschiedlichen Brennstoffqualitäten
- Betrieb in unterschiedlichen Lastbereichen

Zur Reduzierung von NO_x -Emissionen sind die Brenner mit einer Luftstufung ausgestattet, sodass die eigentliche Verbrennung partiell unterstöchiometrisch stattfindet. Hier kommen Strahl- und Drallbrenner zum Einsatz, die einen unterstöchiometrischen Flammenkern aufweisen [53]. Über zusätzliche am Brenner angeordnete Luftdüsen (Sekundärluft und tlw. Tertiärluft) wird die restliche Verbrennungsluft zugegeben. In braunkohlegefeuerten Anlagen erfolgt zur weiteren NO_x -Reduzierung neben der Brennerluftstufung eine Feuerraumluftstufung. Ein Teil der Verbrennungsluft wird in zusätzlichen Ausbrandluftebenen oberhalb des Brennergürtels zugegeben.

Durch eine fehlerhafte Justierung der Brenner können reduzierende Wandatmosphären auftreten. Insbesondere bei einem Kontakt der Flamme mit den Membranwänden können lokal stark reduzierende Atmosphären vorherrschen. In beiden Fällen besteht die Gefahr von Hochtemperaturkorrosion durch die Bildung korrosiver Gase [54]. Besonders in braunkohlegefeuerten Anlagen wurden in der Vergangenheit enorme Schäden im Feuerungsraum durch Hochtemperaturkorrosion hervorgerufen, welche auf eine Sulfidierung durch H_2S zurückgeführt werden konnten [55]. Als Gegenmaßnahmen können Schleierluftdüsen an den Membranwänden angebracht werden, welche die wandnahen Rauchgasatmosphären mit Luftsauerstoff anreichern [56].

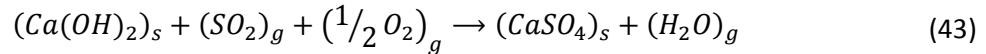


**Abbildung 15: Brenneranordnung in braun- und steinkohlegefeuerten Staubfeuerungen
(eigene Darstellung nach [32])**

Wirbelschichtfeuerungen

Die Verbrennung in Wirbelschichten erfolgt bei Temperaturen von 850°C - 950°C . In zirkulierenden Wirbelschichten bietet sich aufgrund der Verbrennungstemperatur eine Direktentschwefelung mit Zugabe von Additiven auf Kalzium-Basis an. Hier kommen Kalziumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder

Kalziumkarbonat (CaCO_3) zum Einsatz [57]. Die Einbindung von SO_2 ist in Gleichung (43) am Beispiel von Kalziumhydroxid dargestellt. Das Maximum des SO_2 -Abscheidegrades liegt hierbei bei ca. 800°C-1000°C [58].



Die Einbindung von Schwefeloxide in CaSO_4 unterbindet jedoch die Sulfatierung von Chloriden im Flugstrom, sodass sich Chloride auf den Rohrkonstruktionen der Dampferzeuger ablagern. Somit kann bei zunächst unkritischen Brennstoffen mit einem S/Cl-Verhältnis > 4 Hochtemperaturkorrosion infolge einer Direktentschwefelung auftreten. Neben der Zugabe von Additiven kann über den Brennstoff selbst eine hohe Fracht an Kalzium in die Feuerung eingebracht werden, sodass eine Direktentschwefelung mit dem brennstoffeigenen Kalzium möglich ist. Neben dem S/Cl-Verhältnis wäre demnach eine zusätzliche Betrachtung des Ca/S-Verhältnisses zur Beurteilung der korrosiven Eigenschaften des Brennstoffes erforderlich.

Müllverbrennungsanlagen

Die Verbrennung von Müll geschieht in der Regel in mehrzügigen Dampferzeugern mit Rostfeuerung. Mit dem Brennstoff wird ein hoher Anteil an Chlor in die Feuerung eingebracht. Auf den Rohroberflächen der Dampferzeuger bilden sich aggressive Beläge mit Alkali- und Schwermetall-Chloriden, die zu starker Hochtemperaturkorrosion führen [59, 60]. Aufgrund der korrosiven Eigenschaften des Brennstoffes werden die Rohrwerkstoffe deutlich geringeren Temperaturen ausgesetzt als in konventionellen Dampferzeugern, sodass deutlich geringere Frischdampftemperaturen bis zu 480°C erzielt werden können. Die Anlagen werden in der Regel zur Wärme- und Stromproduktion eingesetzt, wobei elektrische Wirkungsgrade aufgrund der niedrigen Dampfparameter bis zu 27 % erzielt werden können [61].

2.5 Methoden zur Beurteilung der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen

Zur Beurteilung der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion werden von den Kraftwerksbetreibern verschiedene Methoden angewendet, welche die integrale Abzehrung der Dampferzeuger über einen Betriebszeitraum erfassen. Anhand der Abzehrung über einen Betriebszeitraum kann die durchschnittliche Korrosionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Die Änderung der Korrosionsgeschwindigkeit während des Betriebszeitraumes kann jedoch nicht ermittelt werden. Die konventionellen Messtechniken werden daher auch als „Offline-Verfahren“ bezeichnet. Methoden, mit denen die Änderungen der Korrosionsgeschwindigkeit erfasst werden können, werden dagegen „Online-Verfahren“ genannt. Elektrochemische Korrosionsmessungen zählen somit zu den Online-Verfahren. Im Folgenden werden die gängigen Methoden zur Beurteilung der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion dargestellt. Ebenso wird ein Überblick über den Stand der Technik der elektrochemischen Korrosionsmessungen gegeben.

2.5.1 Konventionelle Messtechniken

Tritt feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen auf, werden in den betroffenen Bereichen in der Regel Wanddickenmessungen mittels Ultraschall durchgeführt. Diese werden in Revisionsstillständen durchgeführt und erfassen die Abzehrung als integrale Größe der gesamten Betriebsdauer, bzw. der Betriebsdauer zwischen zwei Messzeitpunkten. Die Messungen können dabei an beliebigen Stellen durchgeführt werden, sodass örtliche Unterschiede in der Abzehrung festgestellt werden können.

Eine weitere Möglichkeit ist die Einbringung von Materialproben (Coupons) in den Feuerungsraum. Durch Verwiegen der Coupons vor und nach der Exposition im Feuerungsraum kann der Massenverlust und somit die Abzehrung bestimmt werden. Idealerweise können die Coupons während des Anlagenbetriebes ein- und ausgebaut werden, sodass im Vergleich zu den Ultraschallmessungen kürzere Auswertezeiträume realisiert werden können. Die Coupons können zudem für metallographische Untersuchungen genutzt werden, bei denen die Belagszusammensetzung und -struktur (bzw. Zusammensetzung und Struktur der Korrosionsprodukte) bestimmt werden. Anhand der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der Beläge/ Korrosionsprodukte kann auf die vorherrschenden Korrosionsmechanismen geschlossen werden.

Neben der direkten Bewertung des Korrosionsangriffs kann mittels Wandatmosphärenmessungen indirekt auf den Korrosionsangriff geschlossen werden. Die Messung der Wandatmosphäre eignet sich insbesondere bei einem Korrosionsangriff aus der Gasphase. Korrosive Gasspezies wie H_2S oder HCl

können dabei direkt gemessen werden. Diese treten jedoch in geringen Konzentrationen auf (Größenordnung: ppm), was eine aufwändige Messtechnik wie Massenspektrometer erfordert. In der Praxis wird daher oftmals der CO-Gehalt der Wandatmosphäre gemessen. Der CO-Gehalt gilt dabei als ein Indikator für reduzierende Atmosphären, bei denen sich korrosive Gase bilden.

2.5.2 Elektrochemische Korrosionsmessungen - Stand der Technik

An der Universität Duisburg-Essen wurde eine Korrosionsmesssonde für Messungen im Überhitzerbereich entwickelt. Hier kamen mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Rauschmessung zwei verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Die Korrosionsmesssonde besteht im Wesentlichen aus ringförmigen Elektroden, welche gegeneinander elektrisch isoliert sind. Die Elektroden sind auf einer luftgekühlten Sondenspitze montiert, welche mit einer wassergekühlten Kühllanze durch eine Flanschöffnung in den Feuerraum eingebracht wird. Die Korrosionsmesssonde wurde in Technikums- und Müllverbrennungsanlagen getestet, bei denen qualitative Aussagen über die Korrosionsintensität getroffen werden konnten [62-64].

An der Universität Augsburg wurde eine Korrosionsmesssonde entwickelt, welche umfangreich in Müllverbrennungsanlagen getestet wurde [20, 65-67]. Die Korrosionsmesssonde wird derzeit von der Firma „Babcock Borsig Steinmüller GmbH“ vertrieben. Als Korrosionssignal wird zunächst der lineare Polarisationswiderstand mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt, dessen Kehrwert als Korrosionsleitwert angegeben wird. Mit Hilfe von Massenverlustbestimmungen wird nachträglich ein Kalibrierungsfaktor ermittelt, mit dem der Korrosionsleitwert in eine Abzehrrate umgerechnet wird. Die Korrosionsmesssonde ist mit ringförmigen Elektroden für Korrosionsmessungen im Überhitzerbereich konstruiert worden. Wie in dem vorherig beschriebenen System werden die Elektroden mit Luft gekühlt und mit einer wassergekühlten Kühllanze in den Feuerraum eingebracht. Die Sonde wird unter anderem an der TU München zur Korrosionsforschung im Bereich der Biomasseverbrennung eingesetzt [68].

Eine weitere Korrosionsmesssonde für den Überhitzerbereich wurde von der Firma „VTT Technical Research Centre of Finland“ entwickelt. Die Elektroden sind ebenfalls ringförmig und werden luftgekühlt. Die verwendete Kühllanze ist ebenfalls luftgekühlt. Als Korrosionssignal werden der LPR und die Elektrolytleitfähigkeit mittels Widerstandsmessungen bestimmt. Genauere Angaben zur Messmethode werden nicht gegeben. Anhand der Messungen sind qualitative Aussagen über die Korrosionsgeschwindigkeit möglich [69].

Am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der TU Darmstadt wurde eine Korrosionsmesssonde für den Verdampferbereich entwickelt. Als Korrosionssignal wurde die nach dem faradayschen Gesetz (Gleichung (25)) berechnete Abzehrrate bestimmt. Die hierfür erforderliche Korrosionsstromdichte wurde auf Basis der Impedanzspektroskopie ermittelt. Die Korrosionsmesssonde besteht aus flächigen Elektroden in Form eines Drittels einer Scheibe und ist auf einer wassergekühlten Kühllanze befestigt. Mit der Korrosionsmesssonde wurden Messungen in braun- und steinkohlegefeuerten Kraftwerksanlagen durchgeführt, bei denen qualitative Aussagen über die Korrosionsintensität getroffen werden konnten [70, 71].

3 Weiterentwicklung der Korrosionsmesssonden für Verdampferheizflächen

Korrosionsmesssysteme bestehen im Wesentlichen aus einer oder mehreren Korrosionsmesssonden, einer entsprechenden Anzahl an Messelektroniken und einem System zur Datenerfassung und -speicherung. Bei der Auswahl der Messelektroniken und den Datenerfassungssystemen kann auf Standardgeräte für industrielle Applikationen zurückgegriffen werden. Die Korrosionsmesssonden müssen dagegen für die jeweiligen Gegebenheiten am Messort individuell angepasst werden. So wird generell zwischen Korrosionsmesssonden für den Überhitzerbereich und für Verdampferwände unterschieden. Wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, weisen Überhitzersonden ringförmige Elektroden auf, welche mit Luft gekühlt werden und in den Innenraum eines Dampferzeuges hineinragen. Korrosionsmesssonden für Verdampferheizflächen weisen dagegen flächige Elektroden auf, welche mit der Innenseite der Verdampferwände bündig abschließen. In der vorliegenden Arbeit wurden Korrosionsmesssonden für Verdampferheizflächen entwickelt. Weiterhin müssen die Sonden auf die jeweilige Zugänglichkeit zum Feuerungsraum angepasst werden. In der Vergangenheit wurden Korrosionsmesssonden mittels Kühllanzen durch Kesselluken oder Flanschöffnungen in den Feuerungsraum eingebracht.

Korrosionsmesssonden

Für Korrosionsmessungen an den Verdampferheizflächen in Kraftwerksanlagen wurden zwei verschiedene Typen von Korrosionsmesssonden entwickelt. Dabei handelt es sich um ein wassergekühltes und um ein passivgekühltes SONDENSYSTEM. Das wassergekühlte SONDENSYSTEM geht auf eine Entwicklung von [71] zurück, deren Weiterentwicklung Teil der vorliegenden Arbeit war. Das passivgekühlte SONDENSYSTEM stellt dagegen ein neuartiges SONDENKONZEPT dar. Die Details der beiden SONDENTYPEN sind in den folgenden zwei Unterkapiteln beschrieben. Beiden gemein sind jedoch die grundlegenden Anforderungen an Korrosionsmesssonden. Diese bestehen im Wesentlichen aus drei Elektroden, welche für das elektrochemische Messverfahren benötigt werden. Die Elektroden sind mit einem Isolator gegeneinander elektrisch isoliert. Die leitende Verbindung zwischen den Elektroden wird während des Betriebes über den Elektrolyten (Beläge aus Verbrennungsrückstände) gewährleistet. Die Messelektronik erfasst die Korrosion an den Elektroden, sodass ausgehend von den Messergebnissen auf die Korrosionsbelastung der umliegenden Bereiche geschlossen wird. Die Elektroden müssen daher zum einen aus demselben Material gefertigt werden wie die umliegende

Membranwand. Hier kommen gängige Kesselstähle wie 16Mo3, 13CrMo4-5 oder 7CrMoVTiB10-10 zum Einsatz. Zum anderen muss die Materialtemperatur der Elektroden der Materialtemperatur der umliegenden Membranwand entsprechen. Typische Materialtemperaturen liegen hier zwischen 360 - 450 °C.

Messelektronik

Für die Korrosionsmessungen kommt eine Messelektronik („CorrTran® MV“) der Firma „Pepperl+Fuchs“ zum Einsatz, welche eine Messmethode auf Basis der elektrochemischen Impedanzspektroskopie anwendet. Die Messelektronik zeichnet sich durch eine robuste Bauweise, einfache Handhabung und Kostenvorteile gegenüber hochgenauen und multifunktionalen Laborgeräten (Potentiostaten) aus. Die verwendete Messelektronik bietet somit eine adäquate Lösung für die industrielle Anwendung bei rauen Umgebungsbedingungen in Kraftwerksanlagen. Hier werden die Messsysteme hohen Umgebungstemperaturen, Staub und Spritzwasser ausgesetzt.

Die Messelektronik wird mit den Elektroden der Korrosionsmesssonde verbunden und polarisiert das Korrosionssystem mit zwei unterschiedlichen Frequenzen (Abbildung 16). Zunächst erfolgt die hochfrequente Elektrolytwiderstandsmessung mit einer Rechteckspannung (Abbildung 17). Die Amplituden der Spannung betragen 5 mV, 10 mV und 50 mV (jeweils für 5 s). Die Frequenz beträgt hierbei 200 Hz. Anschließend werden die Elektroden 3,5 min mit einer Sinusspannung polarisiert. Die Amplitude beträgt hierbei 20 mV mit einer Frequenz von 0,1 Hz. Hierbei wird gemäß Gleichung (29) die Summe aus Polarisations- und Elektrolytwiderstand bestimmt. Der Polarisationswiderstand wird aus der Differenz der Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen Frequenzen gebildet, mit dem wiederum die Korrosionsstromdichte nach der Stern-Geary-Beziehung (Gleichung(22)) bestimmt wird. Der B-Wert beträgt hierfür 25,6 mV. Der gesamte Messzyklus dauert 4 min.

Das untere Messbereichsende der Messelektronik liegt bei 8×10^{-8} A. Die Ströme bei den Widerstandsmessungen während des Messzyklus werden zu dem Strom der unteren Messbereichsgrenze relativ gemessen. Die Elektrolytleitfähigkeit wird somit relativ zum Grundsignal von ca. 5 - 6 μ S und die Korrosionsstromdichte relativ zum Grundsignal von ca. 7 - 8 mA/m² angegeben. Korrosionsstromdichte und Elektrolytleitfähigkeit werden von der Messelektronik als HART-Signal (Highway Addressable Remote Transducer) ausgegeben.

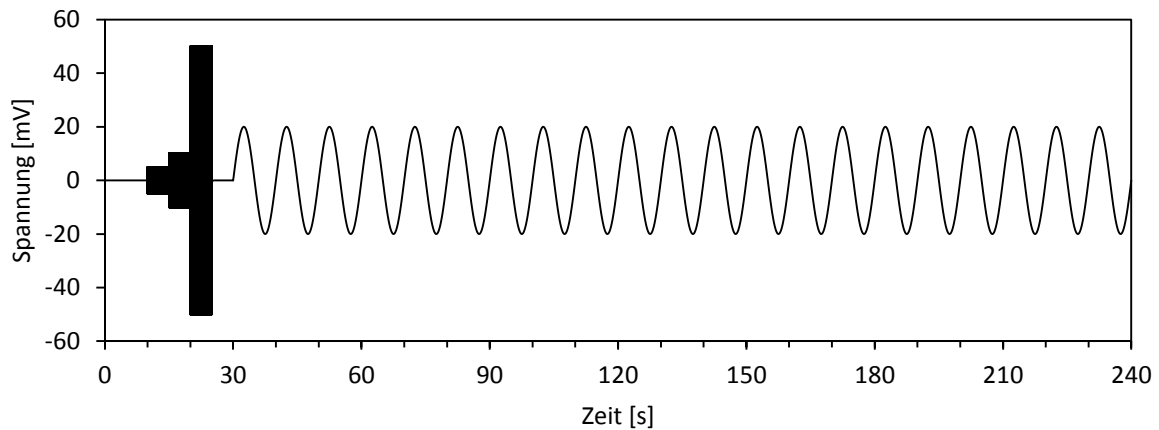


Abbildung 16: Polarisation des Korrosionssystems während eines Messzyklus

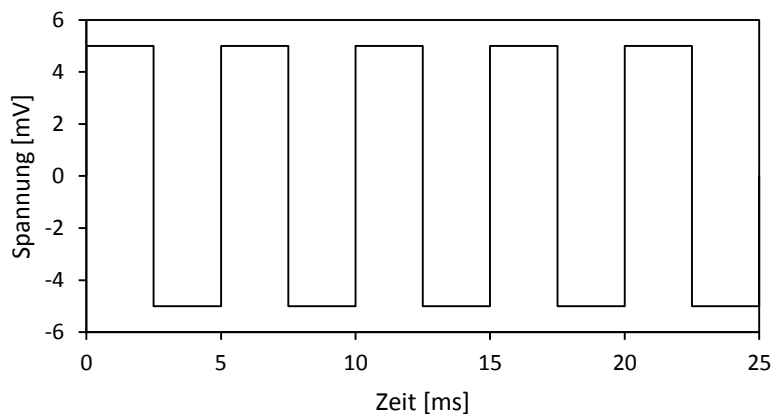


Abbildung 17: Polarisation während der hochfrequenten Elektrolytwiderstandsmessung (5 mV, 200 Hz)

Datenerfassung

Für die Datenerfassung und –speicherung wird eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Firma „Siemens“ verwendet. Von einer PC-basierten Datenerfassung wurde aufgrund der rauen Umgebungsbedingungen in den Kraftwerken abgesehen. Mit der SPS werden die Messwerte der Messelektronik und der Thermoelemente erfasst. Hierfür wird eine S7-300-Steuerung verwendet, welche in einem Schaltschrank verbaut ist. Die Datenerfassung erfolgt lokal im Schaltschrank auf einem USB-Speichermedium. Alternativ kann die Steuerung an die bestehende Leittechnik des Kraftwerks angebunden werden, sodass die Messdaten im bestehenden Datenerfassungssystem gespeichert werden können.

3.1 Wassergekühlte Korrosionsmesssonden

Die Sensoren der wassergekühlten Sonden bestehen aus drei flächigen Elektroden in Form eines Drittels einer Scheibe. Die Elektroden werden auf einem Sondenkopf fixiert, der wiederum auf einer Kühllanze befestigt ist. Die Korrosionsmesssonde wird mit der Kühllanze in den Feuerraum eingebracht und an dem gewünschten Messort ausgerichtet. Durch die Kühllanze zirkuliert Kühlwasser, mit dem die Korrosionsmesssonde auf die gewünschte Materialtemperatur temperiert wird. Im Betrieb muss eine ständige Kühlung der Korrosionsmesssonde gewährleistet sein, um eine Beschädigung durch Überhitzen zu vermeiden. Die permanente Versorgung mit Kühlwasser konnte an den Messorten in Kraftwerksanlagen in der Vergangenheit nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurden die Korrosionsmesssonden mit einem separaten Kühlsystem mit Rückkühlaggregat ausgerüstet. Der Aufbau des Korrosionsmesssystems ist schematisch in Abbildung 18 dargestellt.

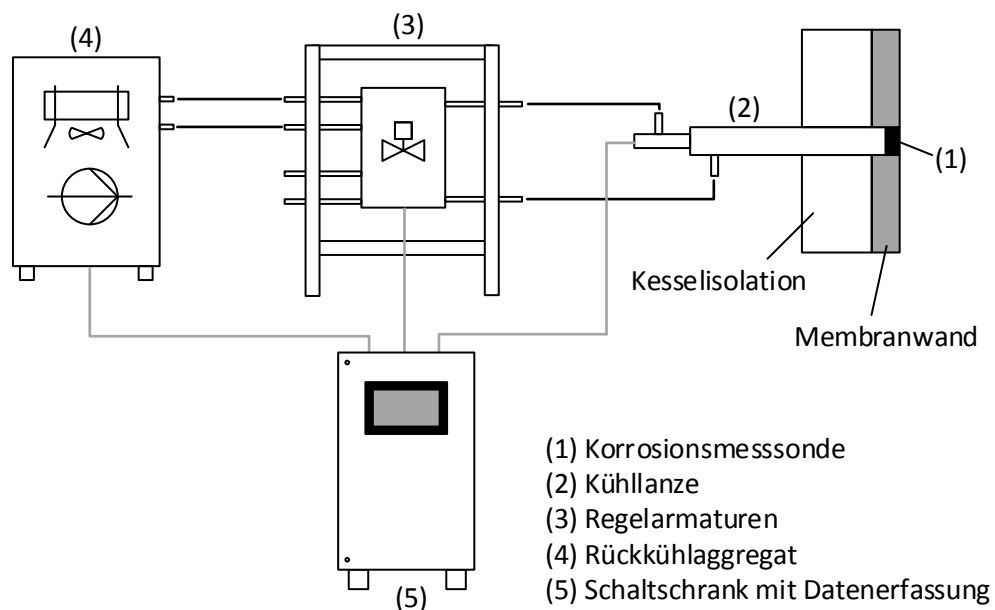


Abbildung 18: Aufbau des wassergekühlten Korrosionsmesssystems

Bei dem ursprünglichen Konzept der wassergekühlten Sonden nach [71] (Abbildung 19) wurden die Elektroden mit einer keramischen Beschichtung elektrisch gegeneinander isoliert. Die keramische Beschichtung wurde mit einem Plasmaspritzverfahren aufgebracht und betrug ca. 0,3 mm. Als Beschichtungsmaterial wurde Al_2O_3 verwendet. Die Elektroden wurden mit einem Keramikkleber auf einen Sondenkopf geklebt, der wiederum mit der Kühllanze verschweißt wurde. Zur Erfassung der Temperatur wurde ein Mantelthermoelement im Sondenkopf in Elektrodennähe platziert. Die Sondentemperatur wurde mit dem Abstand des Thermoelementes zur Elektrodenoberfläche und den

Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien berechnet. Die hierfür erforderliche Wärmestromdichte wurde als Konstante zur Berechnung der Sondentemperatur vorgegeben.

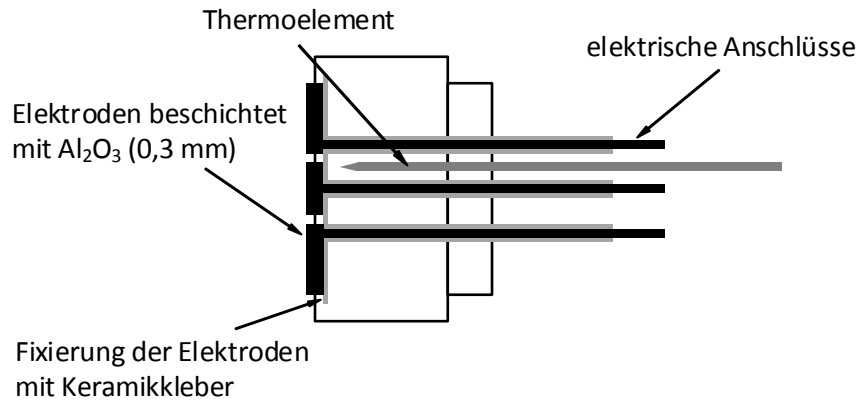


Abbildung 19: Schematische Darstellung des ursprünglichen Sondenkonzeptes nach [70]

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Optimierung der Korrosionsmesssonde sah eine Integration einer Wärmestromdichtemessung vor. Zudem wurde Anstelle der Al_2O_3 -Beschichtung eine massive Keramik als zur elektrischen Isolierung der Elektroden nachgerüstet. Die Optimierte Korrosionsmesssonde ist schematisch in Abbildung 20 dargestellt. Die Optimierung der Korrosionsmesssonde wird im Folgenden näher erläutert.

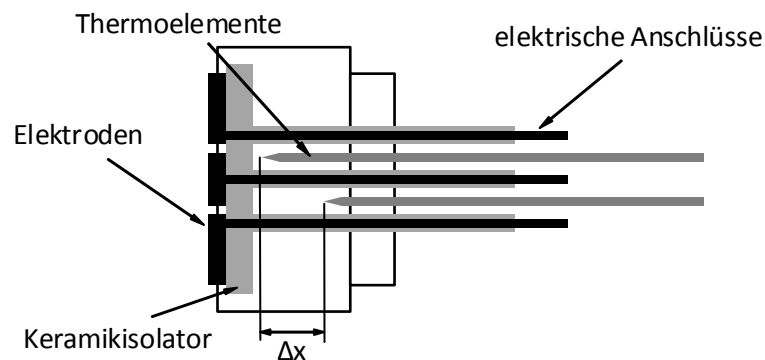


Abbildung 20: Optimierte Korrosionsmesssonde mit Wärmestromdichtemessung und Keramikisolator

Optimierung der Temperaturmessung

Im Kraftwerksbetrieb ändert sich mit der Kessellast die Wärmestromdichte an den Feuerraumwänden. Zudem werden während des Betriebes die Beläge von den Heizflächen regelmäßig abgereinigt. Hierdurch ändert sich ebenfalls mit jedem Abreinigungszyklus die Wärmestromdichte. Mit der

Integrierung einer Wärmestromdichtemessung in der Korrosionsmesssonde kann die Wärmestromdichte messtechnisch erfasst werden. Mit der Wärmestromdichte kann wiederum die Oberflächentemperatur der Elektroden durch Extrapolation berechnet werden, sodass eine exakte Erfassung der Sondentemperatur möglich ist. Dazu wurden zwei Thermoelemente auf einem Teilkreis mit unterschiedlichem Abstand zu den Elektroden angebracht. Mit dem axialen Abstand der Thermoelemente zueinander und den Wärmeleitfähigkeiten der Sondenkopfmaterialeien kann die axiale Wärmestromdichte bestimmt werden (Abbildung 20), mit der wiederum durch Extrapolation die Temperatur der Elektrodenoberfläche berechnet werden kann.

Die Funktion der Wärmestromdichtemessung wird im Folgenden anhand einer Versuchsreihe im Flugstromreaktor erläutert, bei der die Korrosionsmesssonde einer Verbrennung ausgesetzt war. In Abbildung 21 ist die Sondentemperatur und die axiale Wärmestromdichte über der Versuchsdauer dargestellt. Zum Zeitpunkt 0 wurde die Verbrennung im Flugstromreaktor gestartet. Durch die axiale Anströmung der Korrosionsmesssonde mit dem heißen Rauchgas kam es zu einem Anstieg der Wärmestromdichte und der Sondentemperatur durch den konvektiven Wärmeeintrag der Rauchgasströmung. Nach ca. 1,5 min wurde die erwünschte Sondentemperatur von ca. 430 – 440 °C erreicht. Im weiteren Verlauf bildete sich eine Belagsschicht aus Verbrennungsrückständen auf den Elektroden aus, was infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Belags ein Absenken der axialen Wärmestromdichte bewirkt hat. Dies hätte zeitgleich ein Abkühlen der Sondentemperatur bewirkt. Dem wurde mit der Reduzierung des Kühlwassermassenstromes durch die Kühllanze entgegengewirkt, sodass die Sondentemperatur im gewünschten Temperaturbereich gehalten werden konnte.

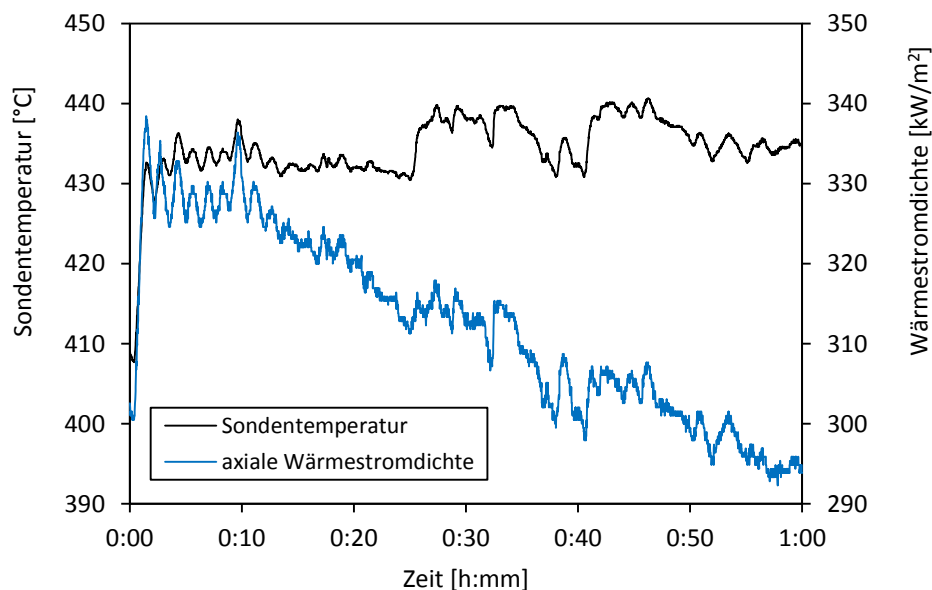


Abbildung 21: Sondentemperatur und axiale Wärmestromdichte während des Versuchsbetriebes im Flugstromreaktor

Optimierung der elektrischen Isolierung

Eine weitere Optimierung der Sonde wurde hinsichtlich der elektrischen Isolierung der Elektroden vorgenommen. Die Isolierung der Elektroden mit der Al_2O_3 -Beschichtung erwies sich während den Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor (vergl. Kap. 4.1) als nachteilig. Infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien und mechanischer Stöße beim Ein- und Ausbauen der Korrosionssonde wurde die Isolierung beschädigt, wodurch keine konstante elektrische Isolierung gewährleistet werden konnte. In Abbildung 22 sind die Leitfähigkeitsmessungen von verschiedenen Versuchsreihen im Flugstromreaktor bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle über der Zeit dargestellt. Hier zeigen sich stark unterschiedliche Leitfähigkeiten zwischen 10^{-4} und 10^{-3} S. Reproduzierbare Messungen waren mit der ursprünglichen Sondenkonstruktion somit nicht möglich. Bei den Korrosionsmessungen wird bei jedem Messzyklus die Leitfähigkeit gemessen und bei der Berechnung der Korrosionsstromdichte herausdividiert, was prinzipiell einen von der Leitfähigkeit unabhängigen Messwert liefert. Dennoch zeigte sich ein Einfluss der Leitfähigkeiten auf das Korrosionssignal. Bei Leitfähigkeiten $> 10^{-3}$ S wurde eine deutliche Beeinträchtigung der Korrosionsmessung festgestellt, sodass Versuchsreihen mit Leitfähigkeiten $> 10^{-3}$ S verworfen wurden.

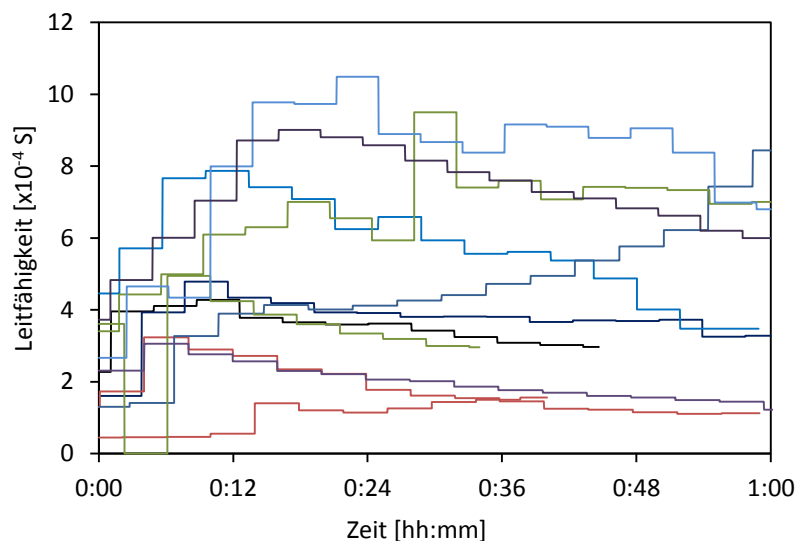


Abbildung 22: Leitfähigkeiten der Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle

Aufgrund der unzureichenden Isolierung wurde die Sondenkonstruktion mit der Verwendung eines massiven Keramikisolators nachgebessert. Nach der Anpassung der Sondenkonstruktion wurden Kontrollmessungen im Flugstromreaktor mit Steinkohle bei überstöchiometrischen Verbrennungen durchgeführt. Anhand der Messungen kann eine deutliche Verbesserung der elektrischen Isolierung gezeigt werden. In Abbildung 23 sind die Leitfähigkeitsmessungen von acht Versuchsreihen mit der neuen Sondenkonstruktion über der Zeit dargestellt. Hier zeigen sich unter den einzelnen

Versuchsreihen nahezu konstante Leitfähigkeiten. Zudem konnte eine deutlich verbesserte Isolierung mit Leitfähigkeiten in der Größenordnung 10^{-6} - 10^{-5} S erzielt werden. Durch die Verwendung eines massiven Keramikisolators konnte somit der Einfluss der elektrischen Isolierung auf die Korrosionsmessungen minimiert werden.

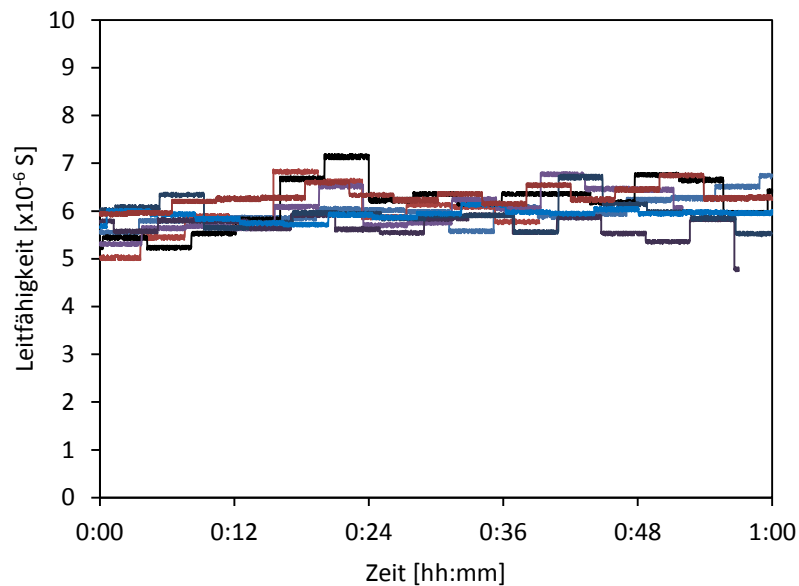


Abbildung 23: Leitfähigkeiten der Kontrollmessungen mit optimierter elektrischer Isolierung

Installation

Die Elektroden und der Keramikisolator werden auf den Sondenkopf gespannt. Der Sondenkopf selbst wird wiederum mit einer Spannvorrichtung auf einer Kühllanze befestigt. Die Korrosionsmesssonde kann somit nach einer Versuchskampagne zerstörungsfrei in ihre Einzelteile zerlegt werden, um Elektroden zu tauschen und diese ggf. metallographisch zu untersuchen. Um Beschädigungen des Keramikisolators durch Stöße beim Ein- und Ausbauen der Korrosionsmesssonden zu vermeiden, ist ein ringförmiger Rammschutz an den Sondenköpfen vorgesehen. Die Korrosionsmesssonde ist mit ihren Einzelteilen in Abbildung 24 dargestellt.



Abbildung 24: Sondenkopf der wassergekühlten Korrosionsmesssonde; links: Korrosionsmesssonde; rechts: Sondenkopf, Isolator und Elektroden

In Abbildung 25 ist die Installation der wassergekühlten Korrosionsmesssonde an einer Brennkammer dargestellt. Die Kühllanze wird durch eine Flanschöffnung in den Feuerraum eingebracht und mit einer Stopfbuchse fixiert. Zudem sorgt die Stopfbuchse für einen gasdichten Abschluss zum Inneren der Brennkammer. Über die Schlauchanschlüsse wird die Kühllanze mit Kühlwasser versorgt.

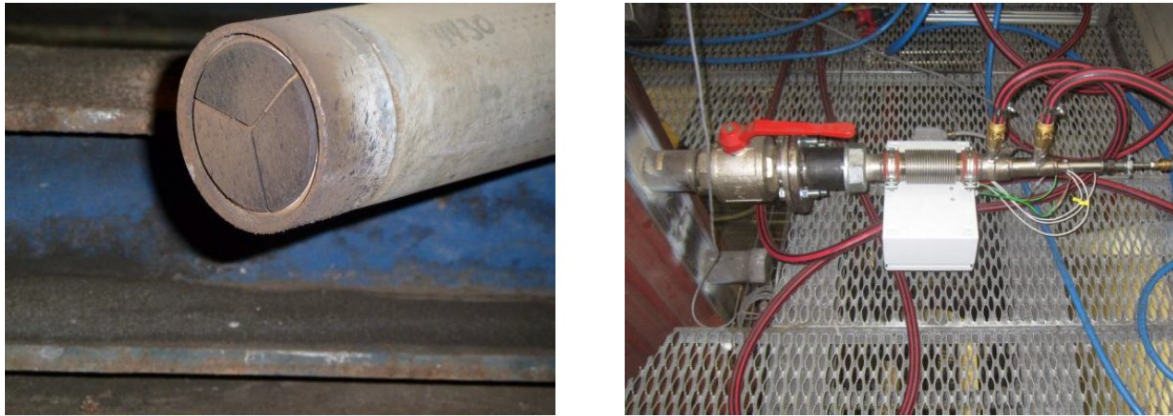


Abbildung 25: Installation der Korrosionsmesssonde an einer Brennkammer; links: Sondenkopf montiert auf der Kühllanze; rechts: Installation der Kühllanze an einer Flanschöffnung

3.2 Passivgekühlte Korrosionsmesssonden

Die passivgekühlten Korrosionsmesssonden sind in die Stege der Membranwände integriert, welche den Feuerraum von Dampferzeugern umgeben. Die passivgekühlten Sonden werden daher auch als Membranwandsensoren (kurz: MWS) bezeichnet. Membranwandsensoren werden passiv durch die Membranwände gekühlt, sodass kein zusätzliches Kühlsystem benötigt wird. Die Elektroden des Membranwandsensors sind hierbei quadratisch ausgeführt und werden mit einer massiven Keramik gegeneinander elektrisch isoliert. Die Breite des Keramikisolators beträgt 10 mm, sodass Membranwandsensoren für den Einbau in Membranwänden mit Stegbreiten > 10 mm geeignet sind. Auf der Rückseite des Keramikisolators sind zwei Bohrungen mit unterschiedlicher Tiefe für Thermoelemente vorgesehen. Mit dem Abstand der Thermoelemente und der Wärmeleitfähigkeit der Keramik kann die Wärmestromdichte ermittelt werden, mit der wiederum auf die Elektrodentemperatur extrapoliert werden kann. Dies ermöglicht eine Temperaturüberwachung der Elektrodentemperatur während des Betriebes, sowie die Erfassung der Wärmestromdichte. Für weitere Untersuchungen, wie metallographische Untersuchungen oder Massenverlustbestimmungen, ist der Membranwandsensor mit einem zusätzlichen Coupon ausgestattet. Der Aufbau des Membranwandsensors ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt.

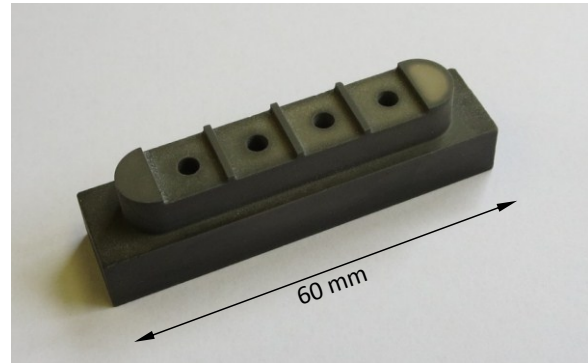
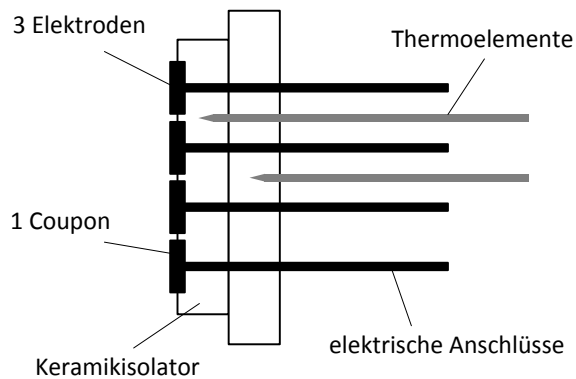


Abbildung 26: Schematischer Aufbau des Membranwandsensors (links) und ein Keramikisolator aus Aluminiumnitrid (rechts)

Thermische Auslegung

Die thermische Auslegung des Membranwandsensors erfolgte mit einer FEM-Berechnung des Wärmeüberganges auf eine Membranwand mit integriertem Membranwandsensor. Die Berechnung wurde mit „COMSOL Multiphysics 3.5a“ durchgeführt. Der Fokus lag hierbei auf der Auswahl einer geeigneten Keramik, welche einen möglichst guten Wärmeübergang von den Elektroden auf die Membranwand gewährleistet. Das zweidimensionale Berechnungsgebiet ist in Abbildung 27 dargestellt und ist mit der Elektrode (a), dem Keramikisolator (b) und dem Membranwandabschnitt (c) in drei Bereiche untergliedert. Die Elektroden und die Membranwand bestehen aus 16Mo3 mit einer Wärmeleitfähigkeit von $k_{16Mo3} = 42,5 \frac{W}{m \cdot K}$. Für den Keramikisolator wurde Aluminiumnitrid ausgewählt, welches sich durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit ($k_{AlN} = 180 \frac{W}{m \cdot K}$) bei gleichzeitig hohem elektrischen Widerstand ($\rho_{AlN} = 10^{12} \Omega \cdot cm$) auszeichnet.

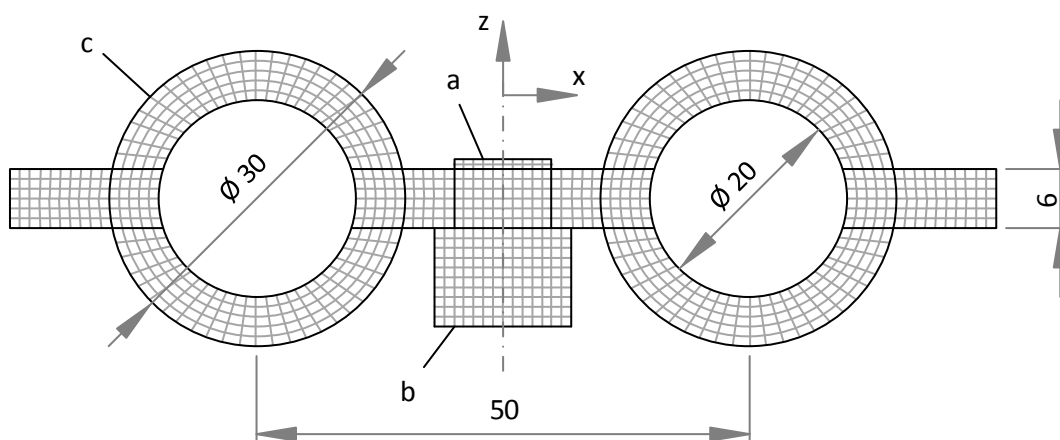


Abbildung 27: Berechnungsgebiet der FEM-Simulation eines Membranwandstücks mit integriertem Membranwandsensor in der Stegmitte

Für die Berechnung wurde an der Innenseite der Rohre die Mediumstemperatur mit $T_{fluid} = 400\text{ °C}$ als Dirichlet-Randbedingung vorgegeben. Die Fluidtemperaturen werden am Verdampfereintritt bis zu 320 °C und am Verdampferaustritt bis zu 450 °C angegeben [32]. Eine genaue Fluidtemperatur im Bereich des Feuerungsraumes kann jedoch nicht angegeben werden, sodass die gewählten 400 °C als Schätzwert zu betrachten sind. An der Feuerungsseite wurde eine Wärmestromdichte von $\dot{q}_{in} = 240\text{ kW/m}^2$ als Neumann-Randbedingung vorgegeben. In steinkohlegefeuerten Anlagen werden im Verdampferbereich Wärmestromdichten bis 240 kW/m^2 angegeben, wogegen in braunkohlegefeuerten Anlagen geringere Wärmestromdichten bis 180 kW/m^2 auftreten [72]. Die Wärmestromdichte von 240 kW/m^2 gilt somit als auslegungskritischer Fall. Auf der Außenseite der Membranwand wurde die Wärmestromdichte über die Kesselisolierung mit $\dot{q}_{out} = 60\text{ W/m}^2$ als Neumann-Randbedingung vorgegeben. Die Wärmestromdichte über die Kesselisolierung wurde mit einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 360\text{ K}$ über eine $x = 300\text{ mm}$ starke Isolierung mit einer Wärmeleitfähigkeit von $k_{isolierung} = 0,05\frac{\text{W}}{\text{m K}}$ als eindimensionale Wärmeleitung gemäß Gleichung (44) berechnet. An den rechten und linken Grenzen des Berechnungsgebietes wurden die Symmetrieeigenschaften des Berechnungsgebietes genutzt, sodass hier ebenfalls Neumann-Randbedingungen mit $\dot{q} = 0$ in x-Richtung vorgegeben wurden. Die Wärmeleitung im Berechnungsgebiet wurde stationär berechnet.

$$\dot{q} = -k \frac{dT}{dx} \quad (44)$$

In Abbildung 28 ist als Ergebnis der FEM-Berechnung die Temperaturverteilung des Berechnungsgebietes dargestellt. An den Rohrinnseniten treten hier gemäß den vorgegebenen Randbedingungen die Fluidtemperatur von 400 °C auf. Aufgrund der vorgegebenen Wärmestromdichten treten Temperaturgradienten in radialer Richtung über die Rohrwände auf. Auf der Kesselaußenseite ist hier aufgrund der Kesselisolierung der Temperaturgradient vernachlässigbar gering. Auf der Feuerungsseite weisen dagegen die Rohroberflächen deutlich erhöhte Temperaturen gegenüber der Rohrinnsenite auf. Die Temperatur am feuerungsseitigen Scheitelpunkt beträgt hierbei 435 °C . Aufgrund der fehlenden Kühlung tritt in der Mitte des Steges die maximale Materialtemperatur von 499 °C auf. Gegenüber dem Scheitelpunkt der Rohroberfläche weist die Stegmitte eine Temperaturüberhöhung von 64 °C auf.

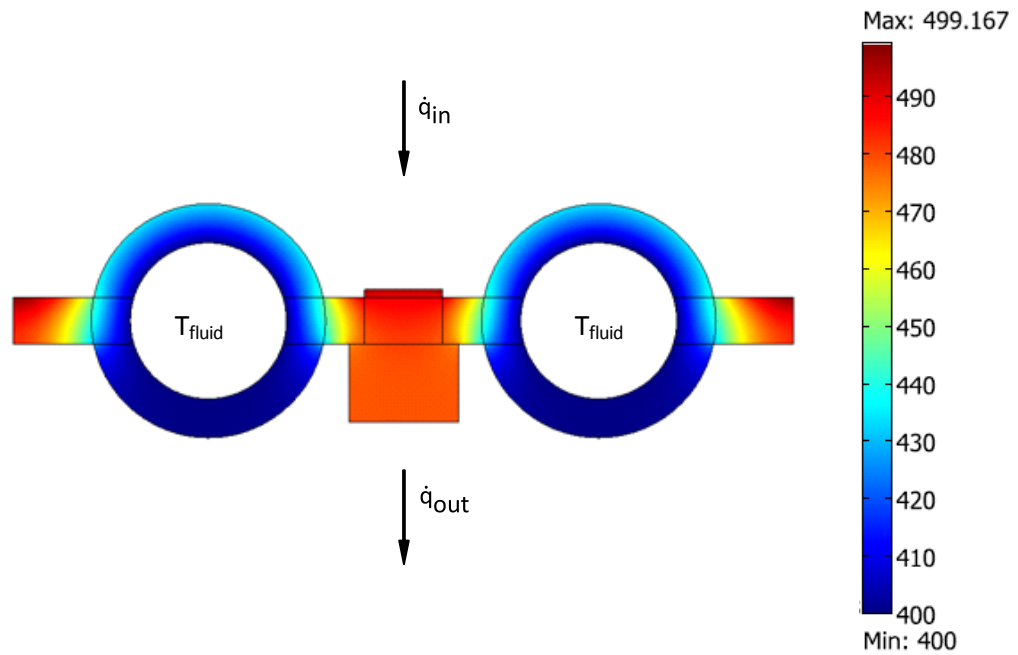


Abbildung 28: Temperaturverteilung des Membranwandausschnittes mit einem Membranwandsensor aus AlN in der Stegmitte

In Abbildung 29 sind die Oberflächentemperaturen des Steges mit und ohne Membranwandsensor dargestellt. Die Stegbreite von 20 mm ergibt sich aus der Teilung der Membranwand von 50 mm und dem Rohraußendurchmesser von 30 mm. Die Verwendung von Aluminiumnitrid als Isolatorwerkstoff gewährleistet einen ausreichend guten Wärmeübergang zwischen Elektroden und Membranwand, sodass die Elektrodentemperatur etwa der Materialtemperatur des Steges entspricht. Hier treten an

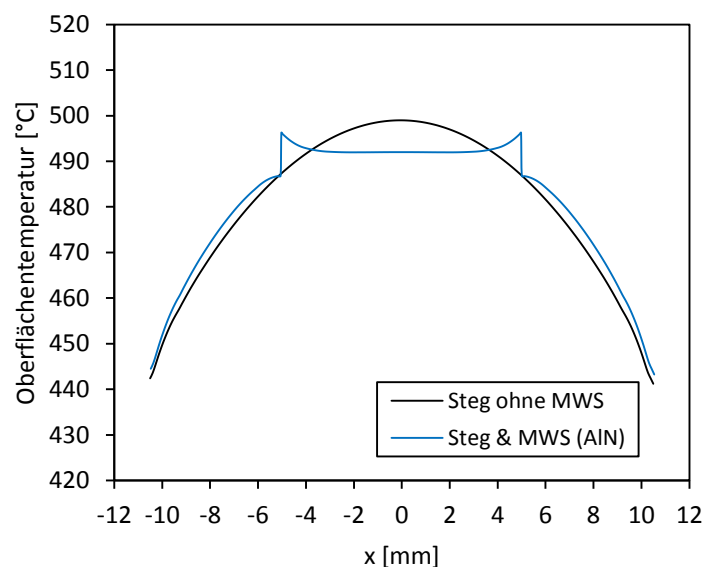


Abbildung 29: Oberflächentemperatur des Steges mit integrierten Membranwandsensor aus AlN im Vergleich zur Oberflächentemperatur des Steges ohne Membranwandsensor (Stegmitte bei $x=0$)

den Randbereichen der Elektroden die maximalen Temperaturen von 496 °C auf, wogegen in der Elektrodenmitte Materialtemperaturen von 492 °C auftreten. Im Betrieb wurden Temperaturen bis 504 °C gemessen (Korrosionsmessungen an Block B, vergl. Kap. 4.3.2), sodass mit einer Abweichung von 2,4 % eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Materialtemperaturen vorliegt.

In technischen Anwendungen wird häufig Aluminiumoxid (Al_2O_3) als möglicher Isolatorwerkstoff eingesetzt. Aluminiumoxid weist jedoch mit $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 28 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$ eine deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit gegenüber Aluminiumnitrid auf. In Abbildung 30 ist die Oberflächentemperatur mit einem Keramikisolator aus Aluminiumoxid dargestellt. Hier weist die Elektrode aufgrund der unzureichenden Wärmeübertragung eine deutliche Temperaturüberhöhung bis 522 °C auf. Aluminiumoxid ist daher für die hier betrachtete Anwendung weniger geeignet als Aluminiumnitrid.

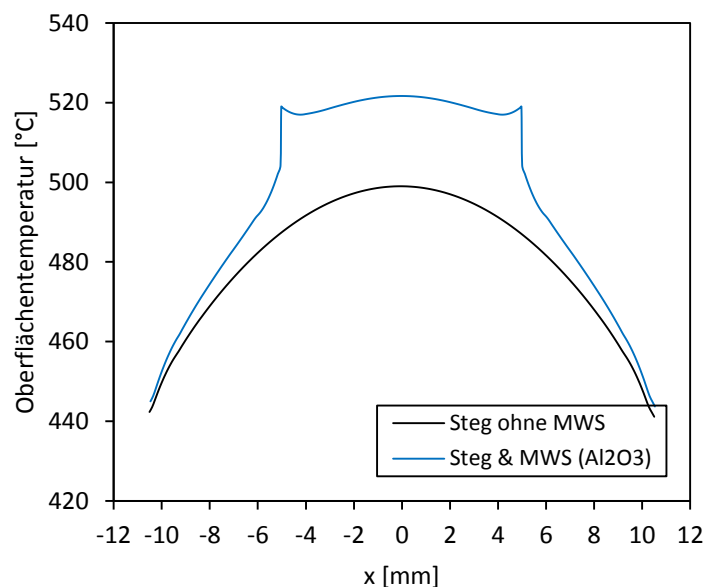


Abbildung 30: Oberflächentemperatur des Steges mit integrierten Membranwandsensor aus Al_2O_3 im Vergleich zur Oberflächentemperatur des Steges ohne Membranwandsensor (Stegmitte bei $x=0$)

Installation

Der Keramikisolator wird über ein Langloch, das der Kontur des Isolators entspricht, in den Feuerraum eingebracht, sodass die Elektroden der Feuerung ausgesetzt sind. Auf der Außenseite der Membranwand wird der Keramikisolator mit einem Halter an der Membranwand befestigt. Aufgrund eines geringen Unterdruckes im Feuerraum kann es zur Ansaugung von Falschlucht durch das Langloch kommen. Die Kontur des Halters ist daher an die Geometrie der Membranwand angepasst, sodass eine möglichst große Dichtfläche zwischen Halter und Membranwand besteht. Die Dichtfläche wird mit

einer temperaturbeständigen Paste abgedichtet. Eine Verfälschung der Rauchgasatmosphäre durch Falschlufansaugung wird somit vermieden. Der Halter wird mit einer Schraubenverbindung auf die Membranwand befestigt. Die elektrischen Anschlüsse werden gegen Beschädigungen mit einem Bügel geschützt, der gleichzeitig die Thermoelemente in dem Keramikträger fixiert. In Abbildung 31 ist die Konstruktion der Membranwandsensoren und in Abbildung 32 die Installation der Membranwandsensoren an einem Dampferzeuger dargestellt.



Abbildung 31: Installation des Membranwandsensors auf einem Membranwandstück

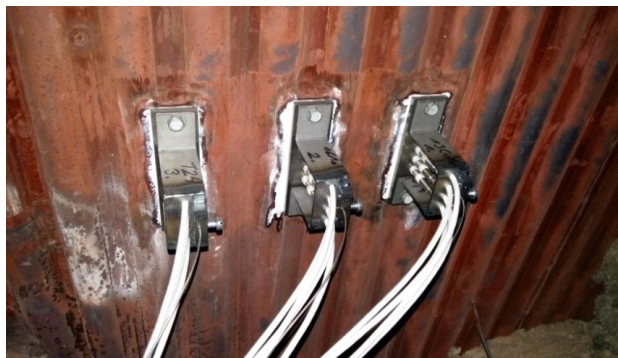


Abbildung 32: Installation von Membranwandsensoren an der Membranwand eines Dampferzeugers; links: Montage der Membranwandsensoren auf der Außenseite; rechts: Elektroden der Membranwandsensoren auf der Feuerrauminnenseite

4 Korrosionsmessungen

Um die Korrosionsmesssonden für den Einsatz in Kraftwerksanlagen zu qualifizieren wurden zunächst umfangreiche Versuche in Technikumsanlagen durchgeführt. Nach Erprobung der Sonden im Labormaßstab wurden Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen durchgeführt. Die Korrosionsmessungen zur Erprobung der Korrosionsmesssonden im Labormaßstab wurden an einem Flugstromreaktor und in einem Kammerofen durchgeführt. Im Flugstromreaktor können die Sonden bei der Verbrennung verschiedener Brennstoffe mit definierten Versuchsbedingungen wie Verbrennungstemperatur und Stöchiometrie getestet werden. Hier kam die wassergekühlte Korrosionsmesssonde zum Einsatz. Im Kammerofen können dagegen Versuche mit synthetischen Rauchgasen und verschiedenen Belägen durchgeführt werden. Hier wurde der Membranwandsensor untersucht. Nach den Versuchen in den Technikumsanlagen wurden Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen durchgeführt. Hier kamen ebenfalls die Membranwandsensoren zum Einsatz.

Die Korrosionsmessungen wurden größtenteils im Rahmen der in Kapitel 1.1 aufgeführten Forschungsprojekte durchgeführt. Erste Messergebnisse wurden in [73-76] veröffentlicht.

4.1 Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor

Im Flugstromreaktor können Verbrennungsversuche mit verschiedenen festen Brennstoffen durchgeführt werden. Der Aufbau des Flugstromreaktors ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Brennkammer des Flugstromreaktors ist ein vertikal ausgerichtetes keramisches Rohr mit einer Länge von 2,2 m und einem inneren Durchmesser von 70 mm. Um das Reaktionsrohr sind kreisförmig Heizelemente angeordnet, mit denen die Verbrennungstemperatur im Reaktionsrohr geregelt wird. Über ein Dosiersystem wird gemahlener Brennstoff in eine wassergekühlte Injektorlanze dosiert und pneumatisch mit der Primärluft zur Brennkammer gefördert. In der Brennkammer verbrennt der Brennstoff mit der Primärluft und der vorgeheizten Sekundärluft. An der Unterseite des Flugstromreaktors endet das Brenrohr in einem wassergekühlten Quench, in dem die Rauchgase abgekühlt und Aschepartikel ausgewaschen werden. Von der Unterseite des Reaktors kann eine wassergekühlte Kollektorlanze in den Reaktor eingebracht werden, auf deren Spitze eine Korrosionsmesssonde montiert wurde. Mit der vertikal verfahrbaren Kollektorlanze wurde die Korrosionsmesssonde in der Brennkammer platziert und der Verbrennung der Brennstoffe ausgesetzt. Die Kühlung der Korrosionsmesssonde erfolgt dabei über die Wasserkühlung der Kollektorlanze. Im

Flugstromreaktor können Abbrandversuche mit Reaktortemperaturen von 900°C bis 1600°C durchgeführt werden. Weiterhin lassen sich über den Massenstrom des Brennstoffes und über die Volumenströme der Primär- und Sekundärluft die gewünschte Stöchiometrie der Verbrennung einstellen. Während der Verbrennung kann über seitliche View-Ports Rauchgas zur Analyse der Rauchgaszusammensetzung entnommen werden.

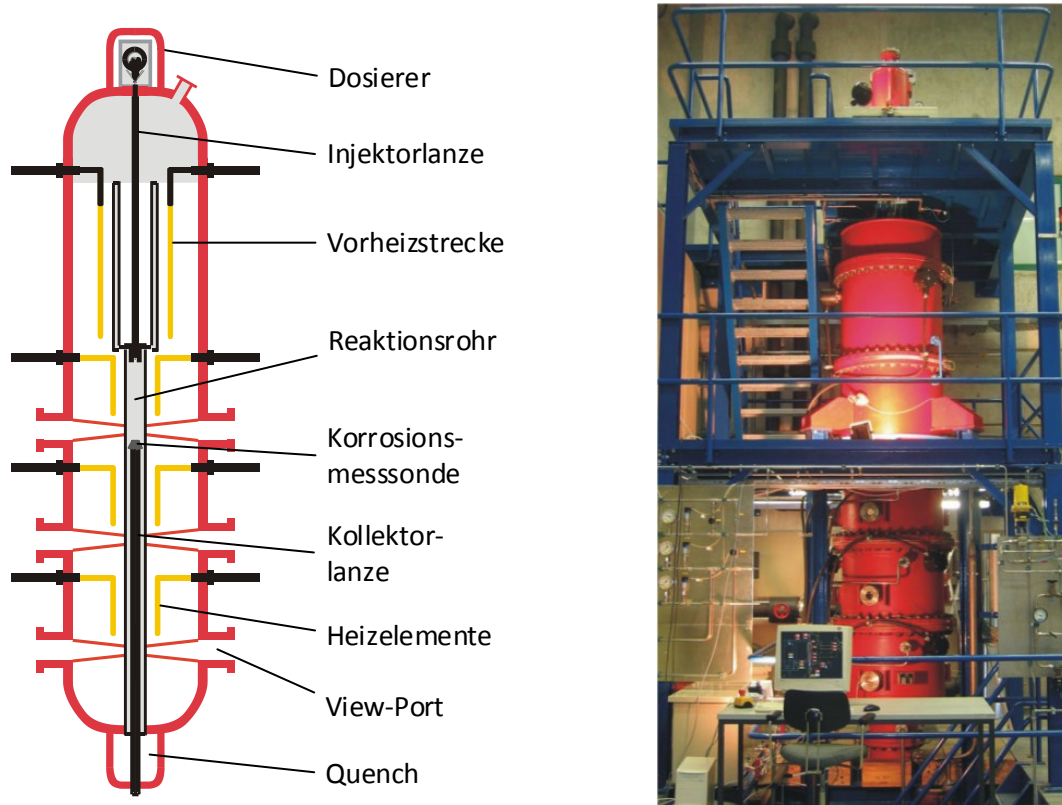


Abbildung 33: Aufbau des Flugstromreaktors

Die Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor wurde mit der in [71] entwickelten Korrosionsmesssonde durchgeführt, bei der die Elektroden mit einer Al_2O_3 -Beschichtung gegeneinander elektrisch isoliert und mit einem Keramikkleber auf den Sondenkopf geklebt wurden. Die Korrosionsmesssonde wurde dabei der Verbrennung verschiedener fester Brennstoffe ausgesetzt. Als Brennstoffe wurden eine kolumbianische Steinkohle aus der Calenturitas-Mine, eine Trockenbraunkohle aus dem Lausitzer Braunkohlerevier und torrefizierte Holzhackschnitzel verwendet. Die Analysen der Brennstoffe sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Elementaranalyse der verwendeten Brennstoffe (Bezugszustand: "roh")

	Trockenbraunkohle	Steinkohle	torref. Hackschnitzel
H _u [KJ/kg]	20,7	25,9	19,7
w [%]	10,5	3,5	2,2
a [%]	5,4	11,1	0,6
C [%]	56,2	66,7	52,8
H [%]	4,2	4,3	5,7
N [%]	0,64	1,45	0,06
S [%]	0,75	0,95	0,01
Cl [ppm]	114	62	35
O ₂ [%]	22,3	22,3	38,6

Als wesentlicher Parameter wurde die Luftzahl bei der Verbrennung der jeweiligen Brennstoffe variiert. Die Luftzahlen betrugen hierbei $\lambda=0,8$, $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$. Der Brennstoffmassenstrom betrug bei jedem Brennstoff und jeder Luftzahl 200 g/h, sodass je nach Stöchiometrie die Luftmenge variiert wurde. Die Sondentemperatur wurde während den Versuchen zwischen 400°C und 450°C gehalten. Als Elektrodenwerkstoff wurde 16Mo3 (1.5415) verwendet. Die Verbrennungsversuche wurden bei einer Reaktortemperatur von 1300°C durchgeführt. Die Korrosionsmesssonde wurde pro Brennstoff und Luftzahl für eine Stunde der Verbrennung ausgesetzt, wobei die Versuchsreihen mehrmals wiederholt wurden. Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Ascheschicht der vorherigen Versuchsreihe von den Elektroden entfernt.

In den folgenden Abbildungen sind die Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle (Abbildung 34) und Steinkohle (Abbildung 35) und von torrefizierten Holzhackschnitzeln (Abbildung 36) bei jeweils unterschiedlichen Stöchiometrien dargestellt. Die Korrosionsstromdichte wird von der Messelektronik in einem 4-minütigen Messzyklus ermittelt, was die abschnittsweise konstanten Korrosionsstromdichten erklärt. Insgesamt wurden 30 Versuchsreihen ausgewertet, von denen 13 auf Trockenbraunkohle, 11 auf Steinkohle und 6 auf torrefizierte Holzhackschnitzeln entfallen. Von den 30 Versuchsreihen wurden 13 mit $\lambda=0,8$ (7 mit Trockenbraunkohle, 4 mit Steinkohle und 2 mit torrefizierten Holzhackschnitzeln), 8 mit $\lambda=1,0$ (3 mit Trockenbraunkohle, 3 mit Steinkohle und 2 mit torrefizierten Holzhackschnitzeln) und 9 mit $\lambda=1,2$ (3 mit Trockenbraunkohle, 4 mit Steinkohle und 2 mit torrefizierten Holzhackschnitzeln) durchgeführt. Die Versuchsreihen mit stöchiometrischer und überstöchiometrischer Verbrennung wurden geringe

Korrosionsstromdichten $< 0,266 \text{ A/m}^2$ gemessen, wogegen bei unterstöchiometrischen Verbrennungen deutlich höhere Korrosionsstromdichten gemessen wurden. Bei den unterstöchiometrischen Verbrennungen weichen die Korrosionsstromdichten der jeweiligen Versuchsreihen stark voneinander ab. Zudem konnten hinsichtlich des Korrosionssignals keine stationären bzw. quasistationären Messdaten gewonnen werden. Zur weiteren Bewertung der Messergebnisse werden daher die Mittelwerte der Korrosionssignale angegeben.

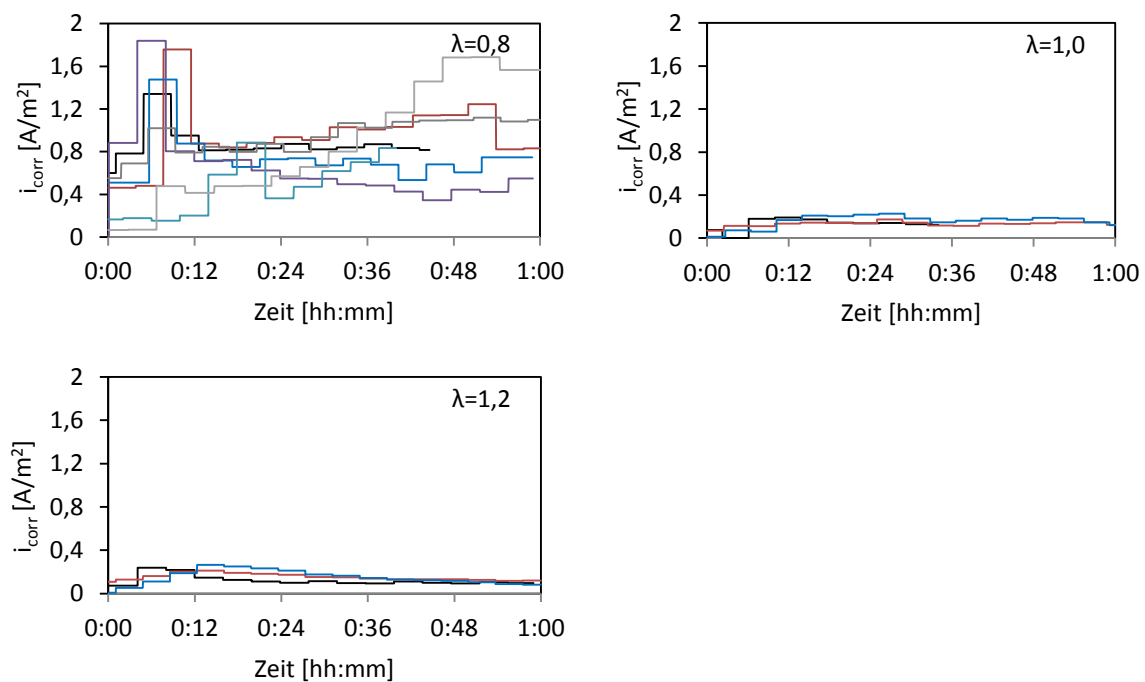


Abbildung 34: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung von Trockenbraunkohle

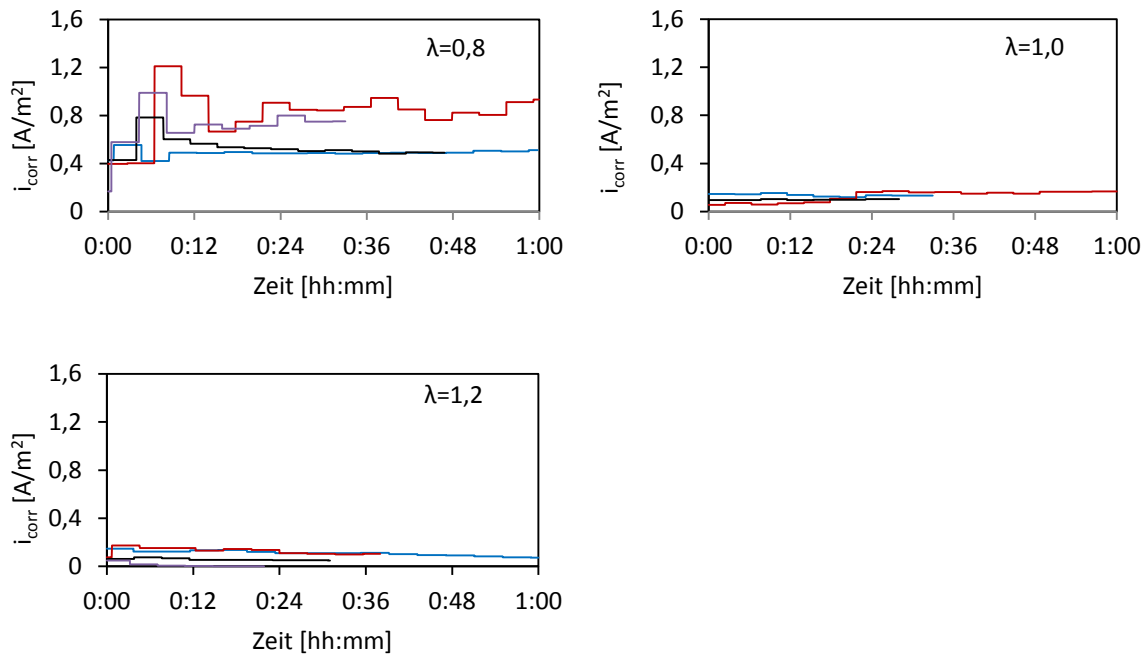


Abbildung 35: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung von Steinkohle

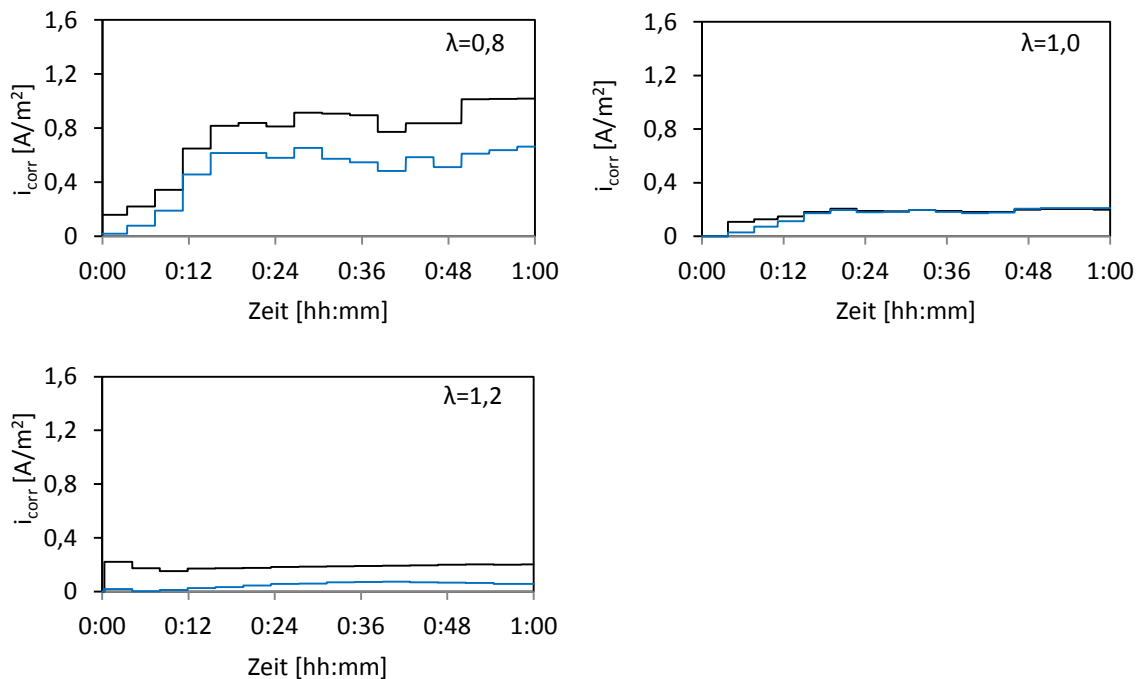


Abbildung 36: Gemessene Korrosionsstromdichten bei der Verbrennung torrefizierter Holzhackschnitzel

In Abbildung 37 sind die gemittelten Korrosionsstromdichten bei der unterstöchiometrischen Verbrennung ($\lambda=0,8$) der verschiedenen Brennstoffe über der Zeit dargestellt. Hier sind die Korrosionsstromdichten der jeweiligen Versuchsreihen über einen Zeitraum von vier Minuten

(entsprechend der Dauer eines Messzyklus) gemittelt. Die Korrosionsstromdichten des ersten Zyklus fallen bei der Trockenbraunkohle und bei der Steinkohle deutlich geringer aus als die Korrosionsstromdichten der nachfolgenden Messzyklen. Dies ist mit dem fehlenden Elektrolyten zu erklären, da die Sonde vor Beginn jeder Versuchsreihe gereinigt wurde. Die Sonde muss eine gewisse Zeit der Verbrennung ausgesetzt werden, damit sich eine ausreichend dicke Ascheschicht auf den Elektroden ausbildet, um die Funktion der Messmethode zu gewährleisten. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei den Korrosionsmessungen mit torrefizierten Holzhackschnitzeln. Hier bildet sich erst nach den ersten vier Messzyklen eine ausreichend dicke Ascheschicht aus. Dies ist mit dem deutlich geringeren Ascheanteil von 0,6 % im Vergleich zu der Trockenbraunkohle mit 5,4 % und der Steinkohle mit 11,1 % zu begründen. Teilweise ist dieser Effekt auch bei den Verbrennungen mit $\lambda=1,0$ und $\lambda=1,2$ zu erkennen, allerdings aufgrund der ohnehin geringen Korrosionsstromdichten weniger stark ausgeprägt.

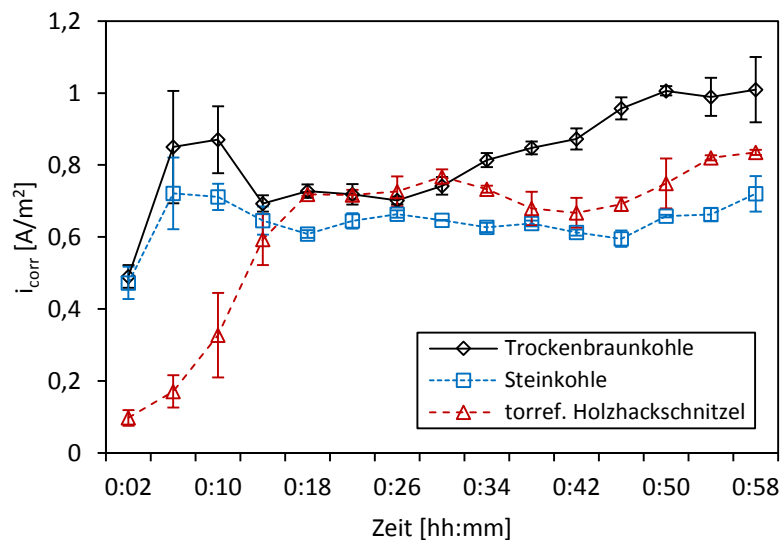


Abbildung 37: Mittelwert der Korrosionsstromdichten (mit Standardabweichungen) verschiedener Versuchsreihen bei unterstöchiometrischen Verbrennungen ($\lambda=0,8$) verschiedener Brennstoffe

In Abbildung 38 sind die gemittelten Korrosionsstromdichten der verschiedenen Brennstoffe in Abhängigkeit der Stöchiometrie dargestellt. Hier sind Korrosionsstromdichten über die jeweiligen Versuchsreihen und über der Versuchsdauer gemittelt. Die Messwerte zu Beginn der Messungen wurden aufgrund der fehlenden Elektrolyten nicht berücksichtigt. Auch hier ist die Abhängigkeit der Korrosionsstromdichten von der Stöchiometrie deutlich zu erkennen. Während die stöchiometrischen und überstöchiometrischen Verbrennungen geringe Korrosionsstromdichten aufweisen, liegen bei unterstöchiometrischen Verbrennungen deutlich erhöhte Korrosionsstromdichten vor. Dies wird mit der Entstehung korrosiver Gase wie H_2S oder COS in reduzierenden Rauchgasatmosphären begründet, die zu erhöhter Hochtemperaturkorrosion führen.

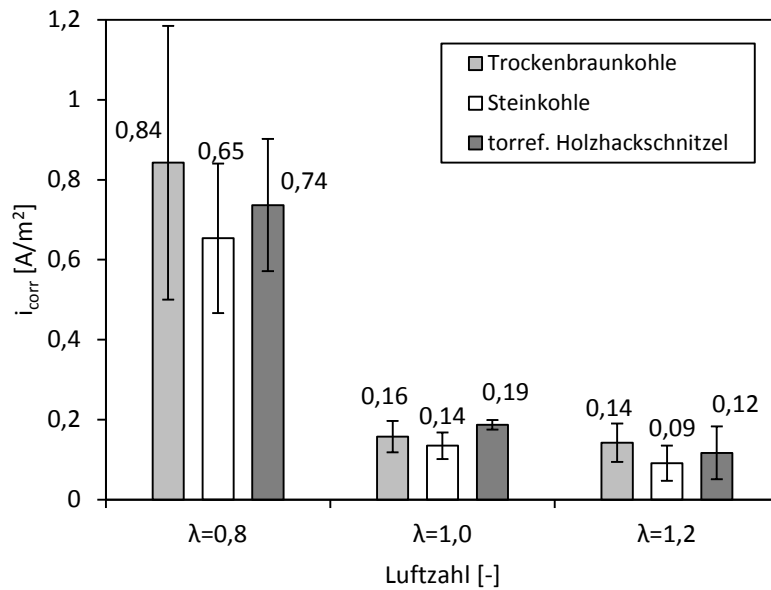


Abbildung 38: Durchschnittliche Korrosionsstromdichten (mit Standardabweichungen) bei der Verbrennung verschiedener Brennstoffe mit unterschiedlichen Luftzahlen

4.2 Korrosionsmessungen im Kammerofen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein elektrisch beheizter Kammerofen für Korrosionsversuche konzipiert und errichtet, welcher bis 1300°C betrieben werden kann. Der Aufbau des Kammerofens ist in Abbildung 39 dargestellt. An der Unterseite des Ofens können Membranwandsensoren mit einem wassergekühlten Einsatz in den Ofen eingebracht werden. Vor dem Einbau der Korrosionsmesssonden werden diese mit gemahlenen Belägen aus Kraftwerksanlagen bedeckt. Während des Versuchsbetriebes kann über eine seitliche Flanschöffnung ein synthetisches Rauchgas in den Ofen eingeleitet werden. Das synthetische Rauchgas besteht hierbei aus den Gasen CO_2 , H_2O , CO , N_2 , O_2 , SO_2 und H_2S in der gewünschten Rauchgaszusammensetzung. Die Gase CO_2 , CO , N_2 , SO_2 und H_2S werden dabei in Gasflaschen bereitgestellt. O_2 (und anteiliges N_2) wird mit Druckluft in den Ofen eingeleitet. Für die gewünschte Konzentration an H_2O im Rauchgas wird destilliertes Wasser mit einer Dosierpumpe in einen Verdampfer dosiert und dampfförmig in den Ofen eingeleitet. Am Rauchgasabzug ist ein Saugzug angeordnet, mit dem ein geringer Unterdruck im Ofen erzeugt wird. Ein Austreten des Rauchgases in das Labor wird somit verhindert.

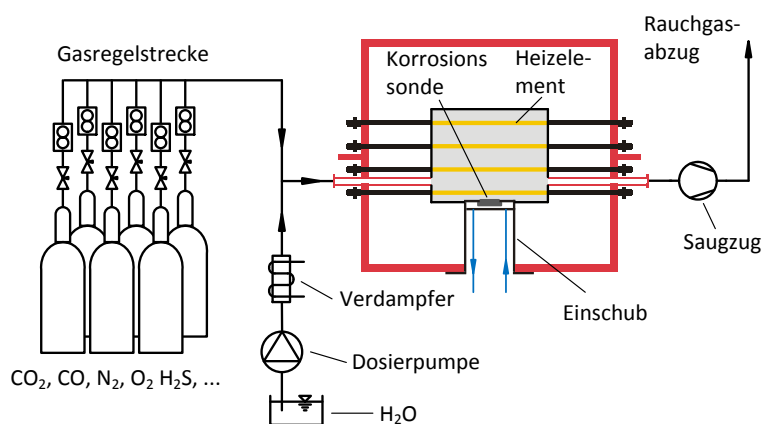


Abbildung 39: Aufbau des Kammerofens

Korrosionsversuche mit synthetischen Rauchgasen

Bei den Korrosionsversuchen mit synthetischen Rauchgasen wurde 13CMo4-5 (1.7335) als Elektrodenwerkstoff verwendet. Als synthetisches Rauchgas wurde eine Zusammensetzung nach Tabelle 3 in den Ofen eingeleitet. Die Zusammensetzung wurde in Anlehnung an eine Rauchgaszusammensetzung von Braunkohle bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung mit einer Luftzahl $\lambda=0,8$ gewählt. Als korrosiver Gasbestandteil wurde 600 ppm H_2S zugegeben. Der Kammerofen wurde intermittierend mit synthetischem Rauchgas (Volumenstrom: 500 l/h) oder Stickstoff zur Inertisierung beaufschlagt. Die Ofentemperatur betrug 1060°C. Die Elektroden wurden mit Belägen aus dem Verdampferbereich eines braunkohlegefeuerten Kraftwerks bedeckt, welche sich hinsichtlich möglicher Korrosionsreaktionen zwischen Belag und Elektrodenwerkstoff inert verhalten.

Tabelle 3: Zusammensetzung des synthetischen Rauchgases

Rauchgaskomponente	Volumenanteil [%vol]
CO_2	9,4
CO	7,3
N_2	54,9
H_2O	28,3

In Abbildung 40 ist das gemessene Korrosionssignal und der Volumenstrom des synthetischen Rauchgases über der Zeit dargestellt. Die Sondentemperatur betrug während der Versuchsdauer konstant 450 °C. Nach dem Wechsel der Atmosphäre von Stickstoff zum synthetischen Rauchgas folgt

zunächst eine Übergangsphase mit einem Anstieg des Korrosionssignals. Die Übergangsphase beruht auf der Zeit, die für den kompletten Wechsel der Atmosphäre, sowie für die Diffusion des Rauchgases durch die Belagsschicht auf der Elektrodenoberfläche benötigt wird. Nach der Übergangsphase ist die Korrosionsmesssonde stationären Bedingungen ausgesetzt, mit unterschiedlichen Korrosionsgeschwindigkeiten in den vier dargestellten Phasen. Die erste Phase weist hierbei die höchsten und die letzte Phase die niedrigsten Korrosionsgeschwindigkeiten auf. Dies ist mit der Formierung der Deckschicht aus Korrosionsprodukten zu begründen, welche die Diffusion des korrosiven Gases zur Metalloberfläche verlangsamt. Nach dem Wechsel der Atmosphäre vom synthetischen Rauchgas zu Stickstoff nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit ab, wobei die Korrosionsstromdichte gegen das Grundsignal konvergiert. Das Grundsignal beträgt zwischen 7 und 8 mA/m², zu dem die Korrosionsgeschwindigkeit relativ gemessen wird.

In weiteren Versuchen wurden Messungen mit dem synthetischen Rauchgas ohne H₂S durchgeführt bei denen lediglich das Grundsignal gemessen wurde (Abbildung 41). Da ohne H₂S kein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit gemessen wurde, können die in Abbildung 40 dargestellten Messergebnisse dem Einfluss von H₂S auf die Hochtemperaturkorrosion zugeordnet werden.

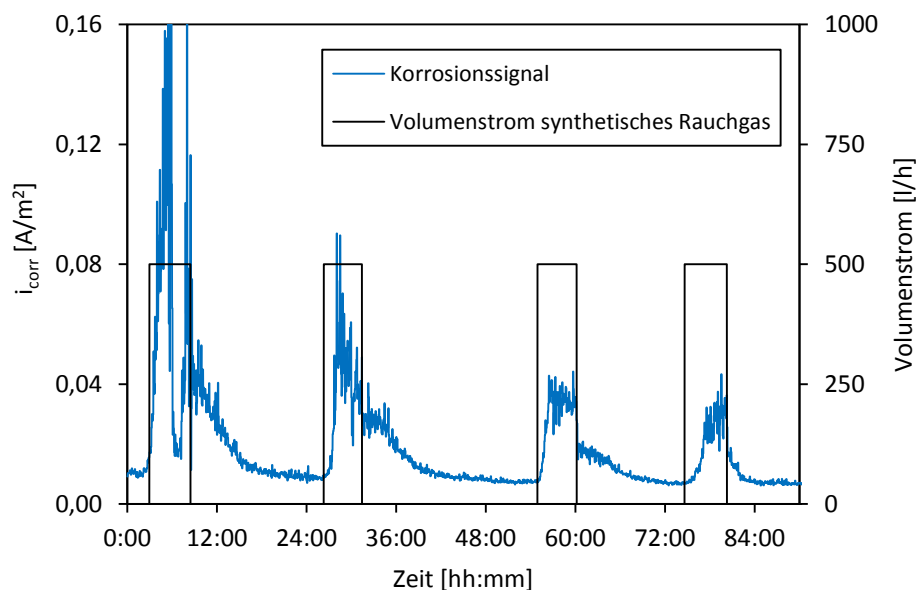
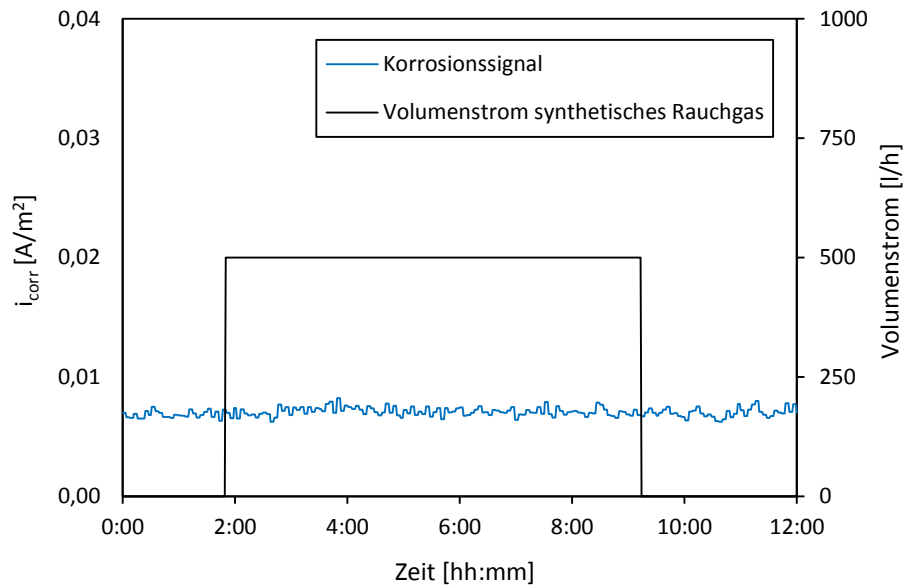


Abbildung 40: Korrosionssignal bei Korrosionsversuchen mit synthetischen Rauchgas (H₂S: 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperatur: 450 °C)



**Abbildung 41: Korrosionssignal bei Korrosionsversuchen mit synthetischen Rauchgas ohne H₂S
(Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperatur: 450 °C)**

Die Korrosionsmessungen mit synthetischen Rauchgasen wurden bei verschiedenen Sondentemperaturen zwischen 450 °C und 490 °C durchgeführt. Die exponentielle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur konnte hierbei jedoch nicht reproduziert werden. Hier kommen weitere Einflussparameter wie Belagsdicke und Belagsstruktur zum Tragen, welche einen Einfluss auf die Diffusion der korrosiven Gase durch die Belagsschicht und somit einen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit haben. Als einer der Einflussparameter konnte die Belagsstruktur näher untersucht werden. Die anfänglichen Korrosionsmessungen wurden mit Belägen durchgeführt, welche gemahlen auf die Elektroden aufgebracht wurden. Hierbei wurden sämtliche Partikelgrößen von < 10 bis 400 µm auf die Elektroden aufgebracht. Im weiteren Verlauf wurden die Beläge in verschiedene Partikelklassen mit Partikelgrößen 50-150 µm und 150-250 µm eingeteilt. Durch die Einteilung der Beläge in verschiedene Partikelklassen konnte die Korrosionsgeschwindigkeit deutlich beeinflusst werden. Allerdings kommen weitere bisher noch unbekannte Einflussparameter zum Tragen, sodass auch mit verschiedenen Partikelklassen die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit nicht reproduziert werden konnte. Im Folgenden sind daher die Mittelwerte der Korrosionsstromdichten bei unterschiedlichen Sondentemperaturen angegeben. Die Korrosionsmessungen wurden hierbei mit Sondentemperaturen zwischen 450 °C und 490 °C durchgeführt.

Die Mittelwerte der Korrosionsstromdichten bei verschiedenen Partikelklassen sind in Abbildung 42 und die gemittelten Korrosionsladungsdichten in Abbildung 43 dargestellt. Die Korrosionsstromdichten wurden bei den ungesiebten Belägen über 6 und bei den Partikelgrößen 150-

250 μm über 4 Versuchsreihen gemittelt. Aufgrund der breitbandigen Partikelgrößen der ungesiebten Beläge ergibt sich für die Belagsstruktur eine geringere Diffusivität als bei den Partikelgrößen 150-250 μm . Dementsprechend zeigen die gemittelten Korrosionsladungsdichten geringere Reaktionsraten bei ungesiebten Belägen als bei Belägen mit Partikelgrößen von 150-250 μm . Zudem kommt es bei schnellerer Diffusion des Rauchgases durch die Belagsschicht zu einem früheren Kontakt mit der Metalloberfläche. Bei Partikelgrößen 150-250 μm ist ca. 30 min nach Aufschalten des Rauchgases ein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit zu messen, wogegen bei den ungesiebten Belägen erst nach 110 min die Korrosionsgeschwindigkeit ansteigt. In weiteren Versuchsreihen wurden Beläge mit Partikelgrößen 50-150 μm getestet. Hierbei ist die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Belagsschicht derart gering, dass bis 9 h nach Aufschalten des Rauchgases kein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Es wurde lediglich das Grundsignal gemessen, sodass auf eine Darstellung der Messergebnisse verzichtet wurde.

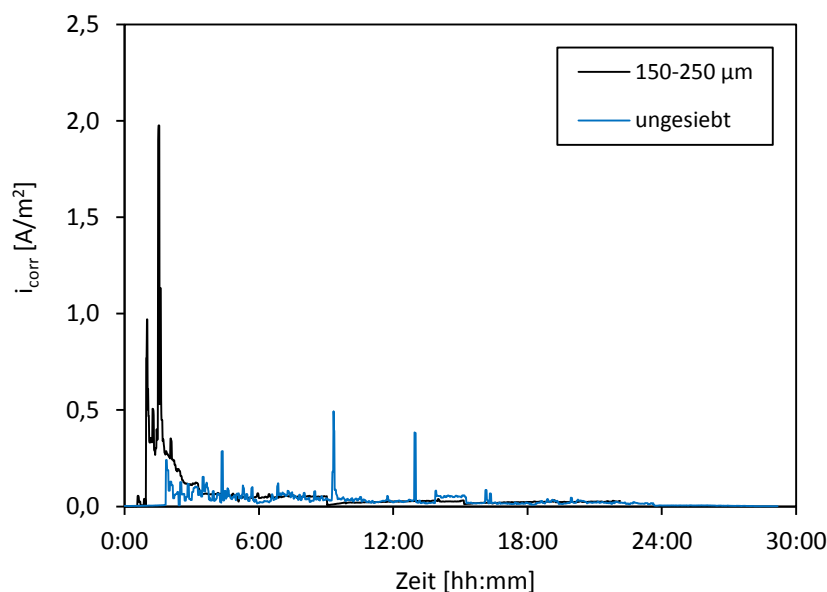


Abbildung 42: Mittelwert der Korrosionsstromdichten verschiedener Versuchsreihen mit synthetischen Rauchgas bei unterschiedlichen Partikelklassen (H_2S : 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperaturen: 450 - 490 $^{\circ}\text{C}$)

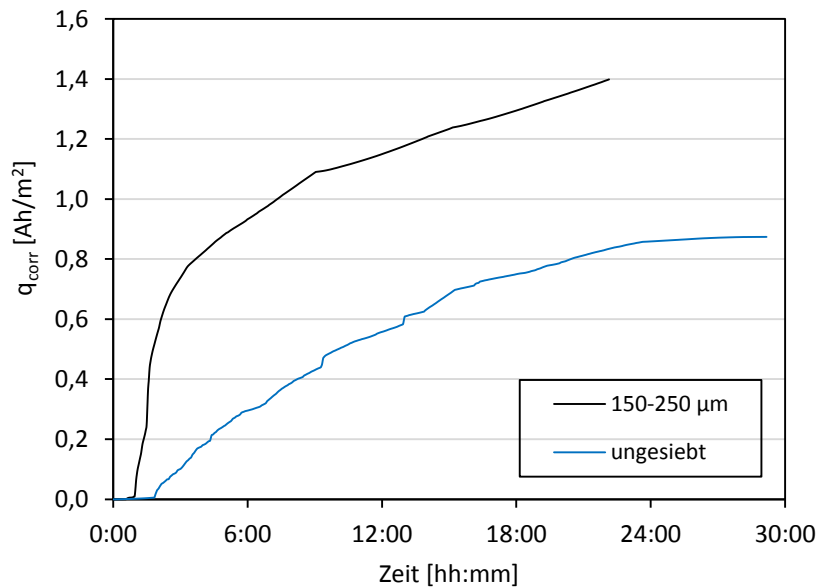


Abbildung 43: Mittelwert der Korrosionsladungsdichten verschiedener Versuchsreihen mit synthetischen Rauchgas bei unterschiedlichen Partikelklassen (H₂S: 600 ppm; Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sondentemperaturen: 450-490°C)

Korrosionsversuche mit korrosiven Belägen

Für die Korrosionsversuche standen Beläge aus einer steinkohle-, einer braunkohle- und einer biomassegefeuerten Kraftwerksanlage zur Verfügung, welche aus den Verdampferbereichen der Kraftwerke entnommen wurden. Zur Charakterisierung der Beläge wurde die Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 4 als Oxide der jeweiligen Elemente bzw. elementar für Chlor angegeben. Hierbei sei auf einen hohen CO₂-Anteil in den Belägen aus den Verdampferbereichen der braun- und biomassegefeuerten Anlagen hingewiesen, welcher mit der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht bestimmt werden konnte. Die Summen der nachgewiesenen Oxide sind daher deutlich geringer als 100 % (80,7 % für Beläge aus der Braunkohlefeuerung und 81,0 % für Beläge aus der Biomassefeuerung). Ausgehend von den hohen CaO-Gehalten, liegt CO₂ wahrscheinlich gebunden als CaCO₃ vor.

Mit den drei Belägen wurden Korrosionsversuche im Kammerofen durchgeführt. Die durch die Beläge hervorgerufene Hochtemperaturkorrosion ist als gering zu bewerten, da sowohl unter reduzierenden Atmosphären (ohne H₂S) als auch unter oxidierenden Atmosphären kein nennenswerter Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Es wurde lediglich das Grundsignal gemessen, sodass auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet wurde. Zur weiteren Beurteilung von Reaktionen aus der festen Belagsphase, wurde der Belag aus dem Verdampferbereich der Biomassefeuerung mit NaCl oder KCl angereichert, um einen gewissen Grad an Hochtemperaturkorrosion aus der festen Phase zu erzielen. Hierbei wurden vier verschiedene Belagszusammensetzung mit 0,5 %_{wt} oder 1,0 %_{wt} Cl

gewählt. Die Na-, K- und Cl-Konzentrationen sind in Tabelle 5 angegeben. Die Partikelgrößen der Beläge betrugen 150-250 µm. Die Versuche mit korrosiven Belägen wurden mit Luft bei einer Ofentemperatur von 1080°C durchgeführt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Beläge

	Steinkohle	Braunkohle	Biomasse
SiO ₂ [%wt]	51,2	40,7	40,7
TiO ₂ [%wt]	1,0	0,3	0,5
Al ₂ O ₃ [%wt]	22,6	2,5	2,8
Fe ₂ O ₃ [%wt]	9,5	9,0	8,8
MnO [%wt]	0,06	0,15	0,17
MgO [%wt]	1,16	3,3	2,8
CaO [%wt]	5,3	23,9	23,4
Na ₂ O [%wt]	0,8	0,6	0,69
K ₂ O [%wt]	2,3	0,2	0,65
P ₂ O ₅ [%wt]	0,55	0,02	0,24
SO ₃ [%wt]	5,0	0,05	0,3
Cl [ppm]	132	<45	192
Σ [%]	99,5	80,7	81,0

Tabelle 5: Na-, K- und Cl-Gehalte der angereicherten Beläge

	Na [%wt]	K [%wt]	Cl [%wt]
NaCl (0,5 % Cl)	0,84	0,54	0,5
NaCl (1,0 % Cl)	1,16	0,53	1,0
KCl (0,5 % Cl)	0,51	1,09	0,5
KCl (1,0 % Cl)	0,50	1,64	1,0

In Abbildung 44 und Abbildung 45 sind die gemessenen Korrosionsstromdichten und die zugehörigen Sondentemperaturen bei Versuchen mit inerten und chloridhaltigen Belägen dargestellt. Bei dem Versuch mit dem inerten Belag ist kein Anstieg des Korrosionssignals zu verzeichnen. Es wird über die

gesamte Versuchsdauer das Grundsignal gemessen. Der Versuch mit dem chloridhaltigen Belag zeigt dagegen eine deutlich erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit. Die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt mit fortschreitender Versuchsdauer ab, was mit der Formierung einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten zu erklären ist. Dieser Effekt ist auch bei den Korrosionsladungsdichten zu erkennen. In Abbildung 45 sind die Korrosionsladungsdichten bei Korrosionsversuchen mit unterschiedlichen Sondentemperaturen dargestellt. Bei hohen Sondentemperaturen treten hohe Reaktionsraten auf, die mit fortschreitender Versuchsdauer deutlich abnehmen. Die Korrosionsversuche bei niedrigen Sondentemperaturen weisen dagegen nahezu konstante Reaktionsraten auf. Dennoch ist auch hier bei einer längeren Versuchsdauer mit einer Abnahme der Reaktionsraten zu rechnen.

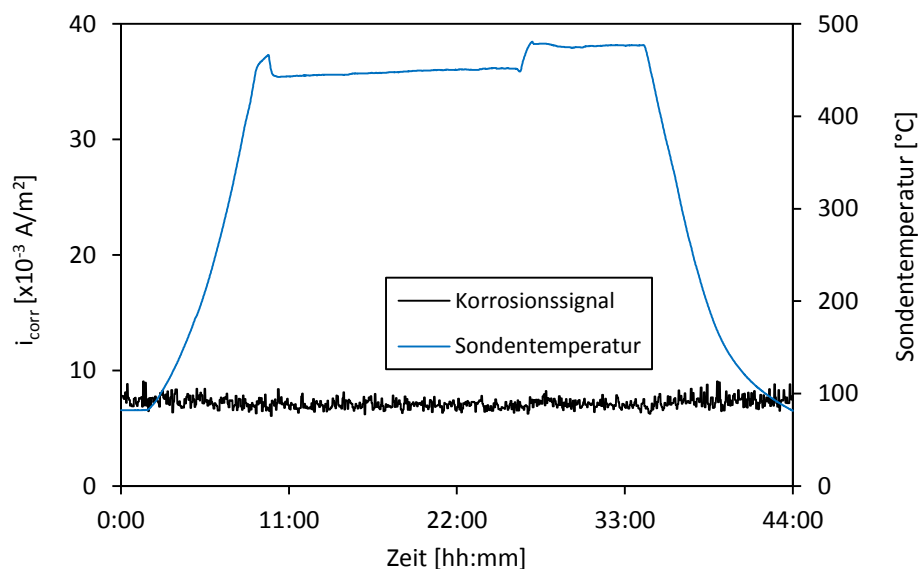


Abbildung 44: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sensortemperatur mit inertem Belag

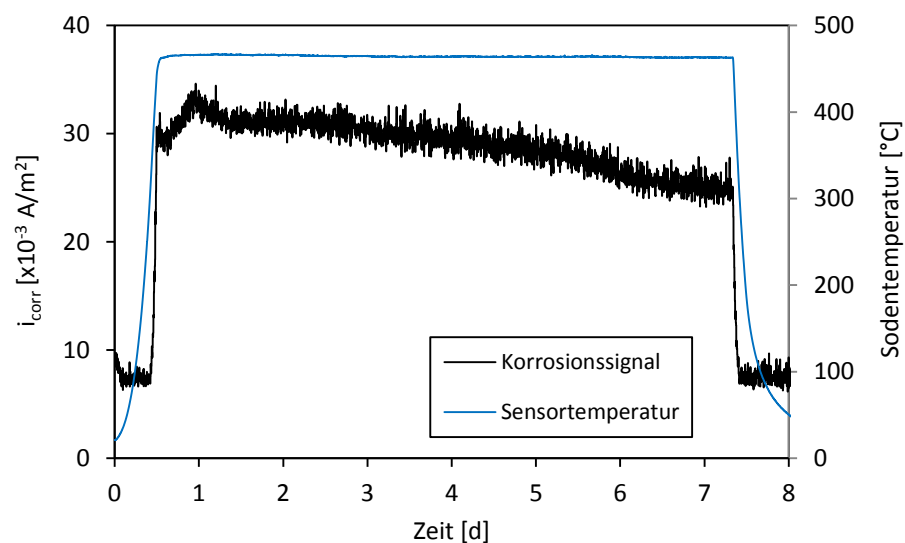


Abbildung 45: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sensortemperatur mit chloridhaltigen Belag (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Sontemperatur: 463°C; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl))

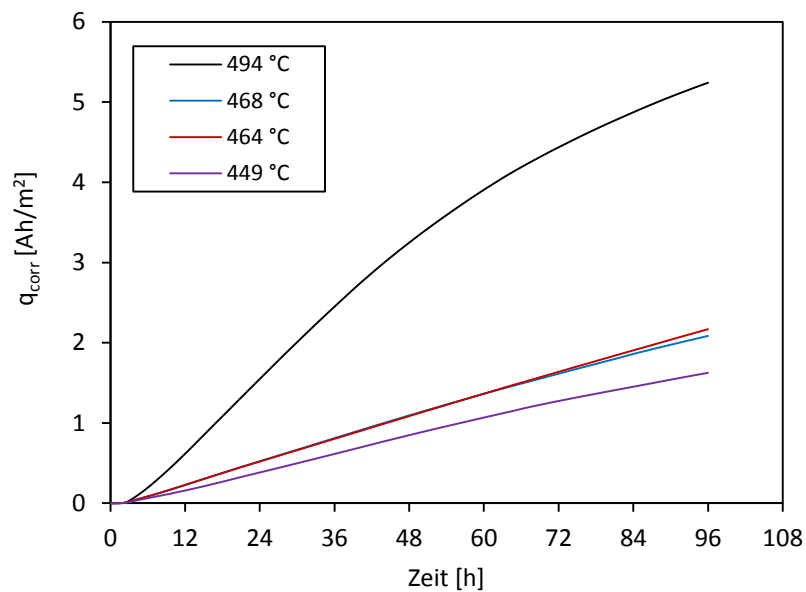


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Korrosionsladungsdichten bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 %Cl))

In Abbildung 47 sind die Aufheizphasen von vier verschiedenen Versuchsreihen dargestellt. Hierbei ist die Korrosionsstromdichte über der jeweiligen Sondentemperatur aufgetragen. Der Kammerofen kann mit einem maximalen Temperaturgradienten von 80 K/h aufgeheizt werden. Aufgrund der Kühlung der Korrosionsmesssonden ist der Temperaturgradient der Sondentemperaturen geringer und beträgt zwischen 250 °C und 460 °C 68 K/h. Ab einer Sondentemperatur von 320 °C ist ein Anstieg der

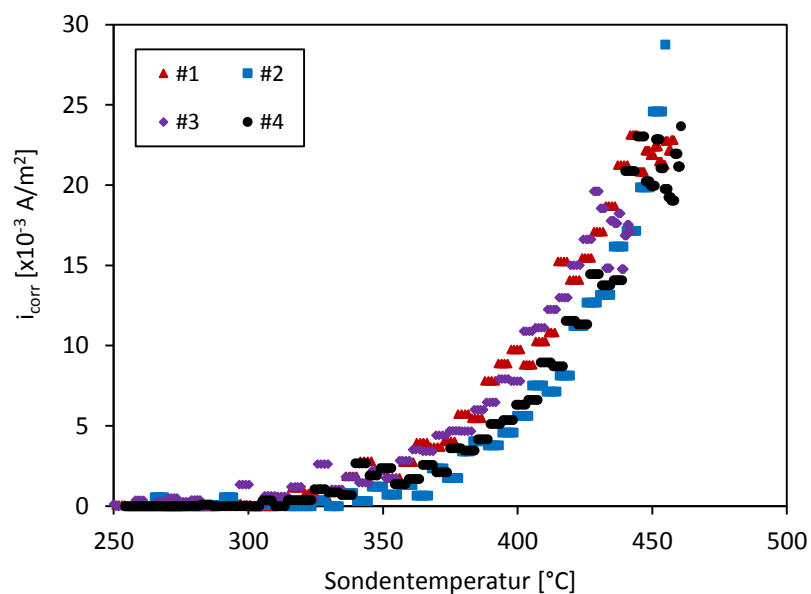


Abbildung 47: Vergleich der Korrosionsstromdichten über der Sondentemperatur bei der Aufheizphase von vier verschiedenen Messreihen (Temperaturgradient: 68 K/h, Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 %Cl))

Korrosionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Bei Temperaturen $> 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt eine exponentielle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ist bei den vier dargestellten Versuchsreihen nahezu identisch. Die Korrosionsmessungen mit korrosiven Belägen zeigen somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die unterschiedlichen Reaktionsraten bei unterschiedlichen Sondentemperaturen lassen sich mit den Korrosionsladungsdichten nach einer definierten Versuchsdauer beurteilen. In Abbildung 48 sind die Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer über der jeweiligen Sondentemperatur aufgetragen. Hier zeigt sich die exponentielle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit bei steigender Materialtemperatur.

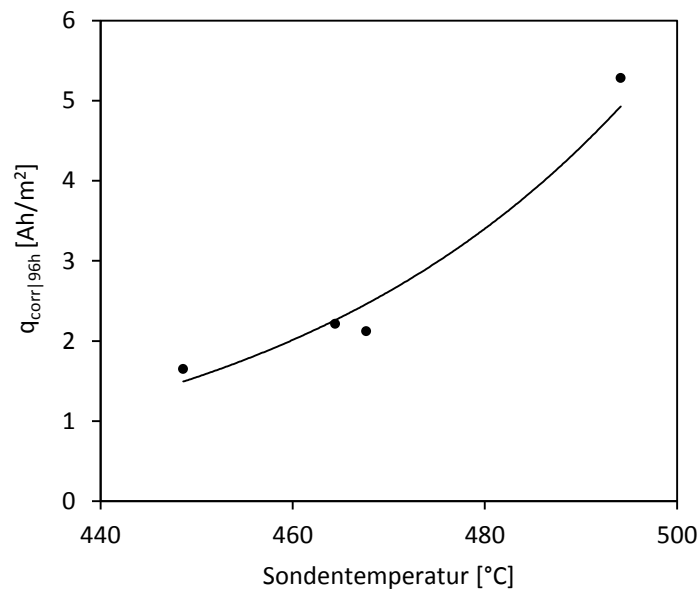


Abbildung 48: Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer von vier verschiedener Messreihen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (Elektrodenmaterial: 13CrMo4-5; Belag angereichert mit KCl (0,5 % Cl))

Die in Abbildung 45 bis Abbildung 48 dargestellten Korrosionsmessungen wurden mit verschiedenen Elektrodenwerkstoffen durchgeführt. Hierbei konnten Unterschiede in den Werkstoffqualitäten tendenziell messtechnisch erfasst werden. Die verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die jeweilige Werkstoffqualität hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit wird anhand des PREN-Index (Pitting Resistance Equivalent Number) beurteilt. Dieser gilt als Richtwert für die Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen. Der PREN-Index wird aus den Cr-, Mo-, W,- und N-Gehalten der Stähle wie folgt berechnet [6]:

$$PREN = (\%Cr) + 3,3[(\%Mo) + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (45)$$

Demnach weist 16Mo3 die geringste und 7CrMoVTiB10-10 die höchste Korrosionsbeständigkeit auf. Die unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeiten wurden tendenziell in den durchgeführten Versuchen reproduziert. In Abbildung 49 sind die Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer, sowie deren exponentielle Regressionen für die verschiedenen Elektrodenwerkstoffe dargestellt. Hier zeigen sich ebenfalls die Unterschiede in den Werkstoffqualitäten, mit den höchsten Korrosionsladungsdichten für 16Mo3 und den niedrigsten Korrosionsladungsdichten für 7CrMoVTiB10-10.

Tabelle 6: Verwendete Elektrodenwerkstoffe

Kurzname	Werkstoff-Nr.	ASTM	Cr [%]	Mo [%]	PREN
16Mo3	1.5415	-	-	0,25-0,35	0,8-1,2
13CrMo4-5	1.7335	T12	0,7-1,15	0,4-0,6	2,0-3,1
7CrMoVTiB10-10	1.7378	T24	2,2-2,6	0,9-1,1	5,2-6,2

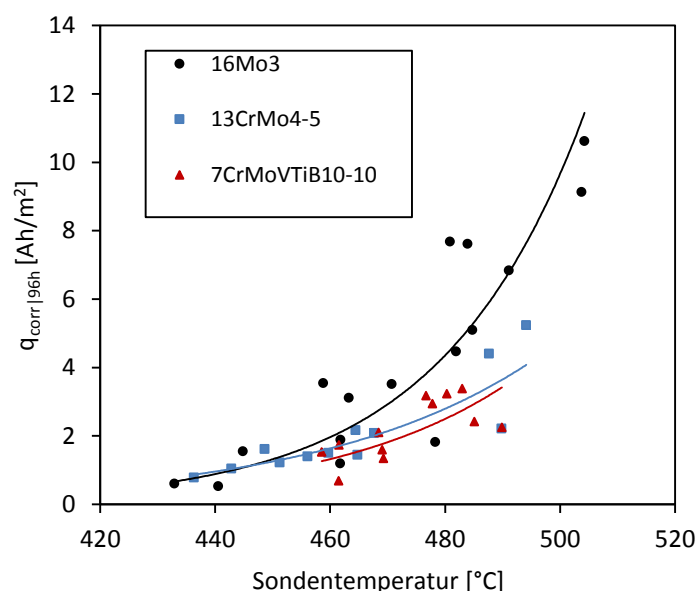


Abbildung 49: Korrosionsladungsdichten nach 96 h Versuchsdauer von verschiedenen Messreihen mit unterschiedlichen Elektrodenwerkstoffen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen

Nach dem faradayschen Gesetz gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Korrosionsstromdichte und Abzehrrate bzw. zwischen Korrosionsladungsdichte und Massenverlust. Im Rahmen der

Korrosionsversuche mit dem Elektrodenwerkstoff 16Mo3 wurde der Massenverlust durch Verwiegen der Elektroden vor und nach den Korrosionsversuchen bestimmt. Hierbei wurden die Elektroden von vier verschiedenen Sonden verwogen, welche bei unterschiedlichen Sondentemperaturen eingesetzt wurden. Die Korrosionsladungsdichten wurden über die gesamte Versuchsdauer von 520 h aufsummiert. Während der Versuchsdauer wurden Korrosionsversuche mit unterschiedlichen Belägen durchgeführt. In Abbildung 50 sind die Korrosionsladungsdichten und die Massenverluste bei unterschiedlichen Sondentemperaturen dargestellt. Hier zeigt sich sowohl bei den Korrosionsladungsdichten als auch bei den Massenverlusten eine exponentielle Zunahme mit steigender Temperatur. In Abbildung 51 sind die zugehörigen mittleren Korrosionsstromdichten und mittleren Abzehraten dargestellt. Hier zeigt sich der lineare Zusammenhang zwischen Korrosionsstromdichte und Abzehrrate.

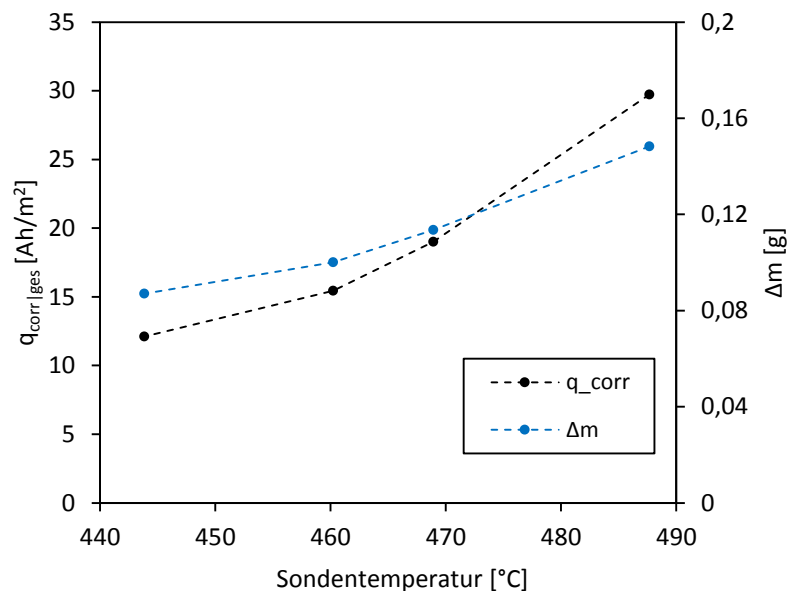


Abbildung 50: Korrosionsladungsdichten und Massenverluste der Korrosionsmessungen bei unterschiedlichen Sondentemperaturen (gesamte Versuchsdauer: 520 h; Material 16Mo3)

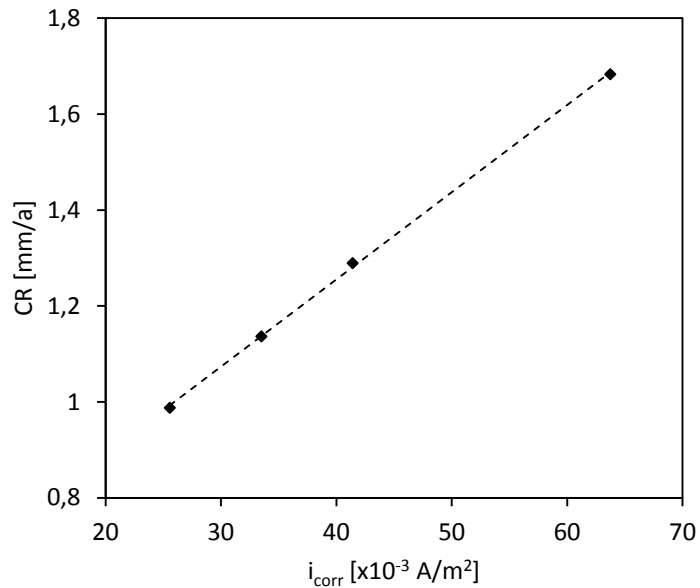


Abbildung 51: Mittlere Korrosionsstromdichten und Abzehraten der Korrosionsmessungen mit 16Mo3

4.3 Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen

Der industrielle Einsatz der Membranwandsensoren wurde in zwei steinkohlegefeuerten Kraftwerksanlagen durchgeführt. Hierbei wies ein Kraftwerk (im Folgenden Block A genannt) niedrige und ein Kraftwerk (im Folgenden Block B genannt) hohe Korrosionsbelastungen auf.

4.3.1 Korrosionsmessungen an Block A

Block A hat eine Nennleistung von 510 MW_{el}. Die Dampfparameter betragen für den Frischdampf 545°C/ 262 bar und nach der Zwischenüberhitzung 562°C/ 55,4 bar. Bei der Feuerung handelt es sich um eine Boxerfeuerung mit vier Brennebenen und jeweils vier Brennern pro Brennebene. Die Membranwandsensoren wurden auf 38 m zwischen der obersten Brennebene (31 m) und den untersten Überhitzerheizflächen (58 m) auf der rechten Seitenwand installiert. Die Einbauposition ist in Abbildung 52 dargestellt. Die Auswahl der Einbauposition beruht auf den Erfahrungen des Betreiberpersonals, nach denen die Lage als besonders exponierte Position hinsichtlich hoher Wärmestromdichten sowie möglicher reduzierender Wandatmosphären gilt. Dennoch wurde die Gefahr der feuerungsseitigen Hochtemperaturkorrosion nicht nur in dem ausgewählten Bereich, sondern im gesamten Dampferzeuger als gering eingeschätzt. An der Einbauposition wurden drei Korrosionsmesssonden mit den Elektrodenwerkstoffen 16Mo3, 13CrMo4-5 und 7CrMoVTiB10-10

eingebaut. Die Korrosionsmesssonden wurden unmittelbar nebeneinander installiert, damit an den Korrosionsmesssonden ähnliche Bedingungen vorherrschen.

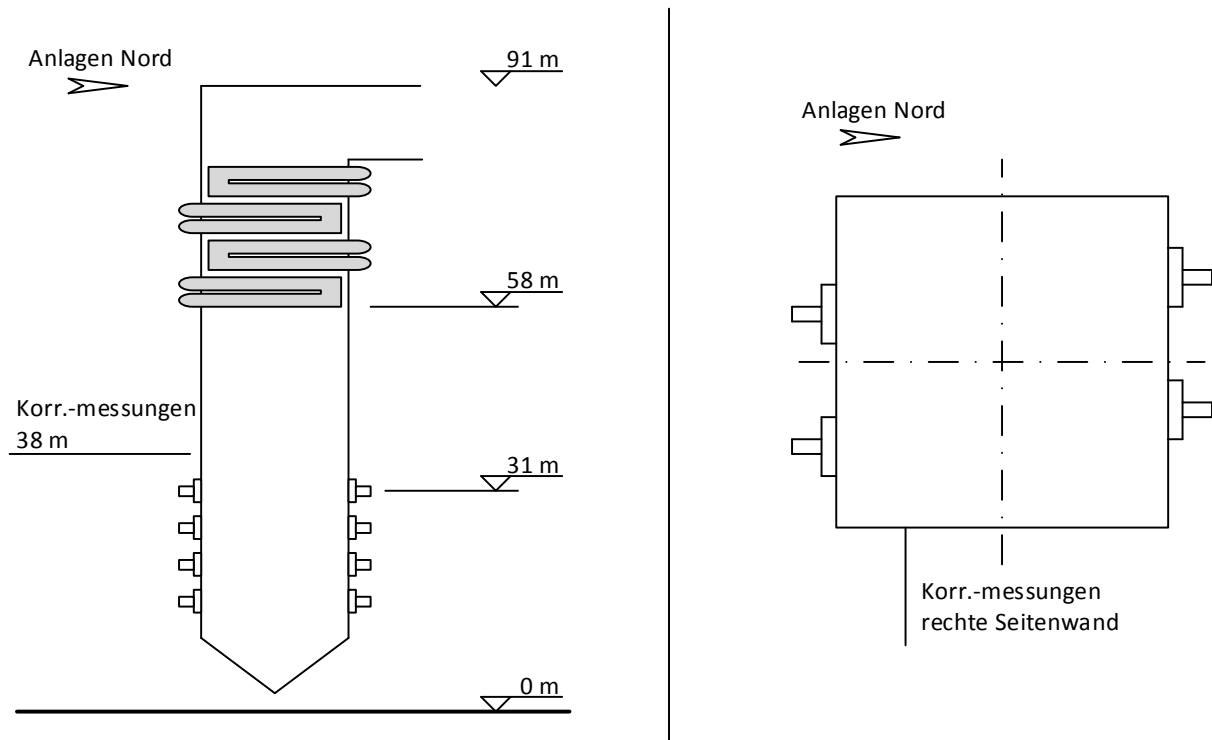


Abbildung 52: Einbauposition der Korrosionsmesssonden an Block A; links: Seitenansicht; rechts: Draufsicht

In Abbildung 53 sind die gemessene Korrosionsstromdichte und die Sondentemperatur der Korrosionsmessungen mit dem Elektrodenwerkstoff 13CrMo4-5 über eine Messdauer von 70 Tagen dargestellt. Die fluktuierenden Sondentemperaturen ergeben sich aus der Betriebsweise des Dampferzeugers mit zeitweisen Voll- und Teillastbetrieben. Aufgrund niedrigerer Wärmestromdichten und Medientemperaturen wiesen die Korrosionsmesssonden bei Teillastbetrieben geringere Temperaturen auf. Während der gesamten Versuchsdauer traten keine erhöhten Korrosionssignale auf. Gleiches galt für die Korrosionsmessungen mit den Elektrodenwerkstoffen 16Mo3 und 7CrMoVTiB10-10 auf deren Darstellung verzichtet wurde. Die mittleren Korrosionsstromdichten sind in Tabelle 7 aufgeführt und geben das Grundsignal wieder, zu dem die Korrosionsgeschwindigkeit relativ gemessen wird. Die Korrosionsmessungen decken sich somit mit den Erfahrungen des Kraftwerksbetreibers, wonach der Dampferzeuger eine geringe feuerungsseitige Korrosionsbelastung aufweist.

Tabelle 7: Mittlere Korrosionsstromdichten der Korrosionsmessungen an Block A

Elektrodenwerkstoff	Mittlere Korrosionsstromdichte [mA/m^2]
13CrMo4-5	7,4
16Mo3	7,7
7CrMoVTiB10-10	7,8

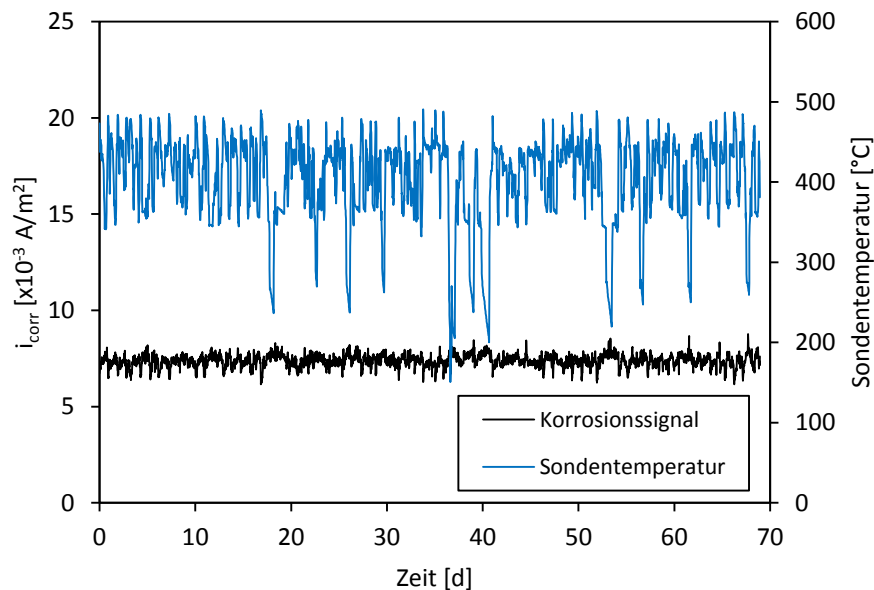


Abbildung 53: Gemessene Korrosionsstromdichte und Sondentemperatur an Block A (Material: 13CrMo4-5)

4.3.2 Korrosionsmessungen an Block B

Die Dampfparameter von Block B betragen für den Frischdampf 605°C/ 285 bar und nach der Zwischenüberhitzung 625°C/ 60 bar. Die Nennleistung von Block B beträgt 750 MW_{el}. Wie bei Block A handelt es sich um eine Boxerfeuerung mit vier Brennerebenen, allerdings mit acht Brennern pro Brennerebene. An Block B wurden zwei Membranwandsensoren an den Seitenwänden der Brennkammer installiert. Die Elektroden sind aus 13CrMo45 gefertigt und entsprechen somit dem Material der Membranwand. Die Membranwandsensoren befinden sich auf 36 m Höhe zwischen der obersten Brennerebene auf 34 m Höhe und den untersten Überhitzerheizflächen auf 54 m Höhe. Die Einbauposition ist in Abbildung 54 dargestellt. Wie an Block A wurde auch hier die Einbauposition nach den Erfahrungen des Betreiberpersonals gewählt. Hier wurden im Bereich oberhalb der obersten Brennerebene feuerungsseitige Schäden durch Hochtemperaturkorrosion an der Membranwand detektiert. Nach Angaben des Betreiberpersonals konnte der Korrosionsangriff auf schwefelinduzierte Hochtemperaturkorrosion bei reduzierenden Atmosphären zurückgeführt werden. Die reduzierenden

Atmosphären wurden durch den Kontakt der Brennerflamme mit der Membranwand hervorgerufen. Der Kontakt der Flamme mit der Membranwand bewirkte zudem hohe Oberflächentemperaturen und Wärmestromdichten, sodass die Beläge auf der Membranwand während des Betriebes schmelzflüssig vorlagen. Im Folgenden werden drei verschiedene Auswertezeiträume diskutiert.

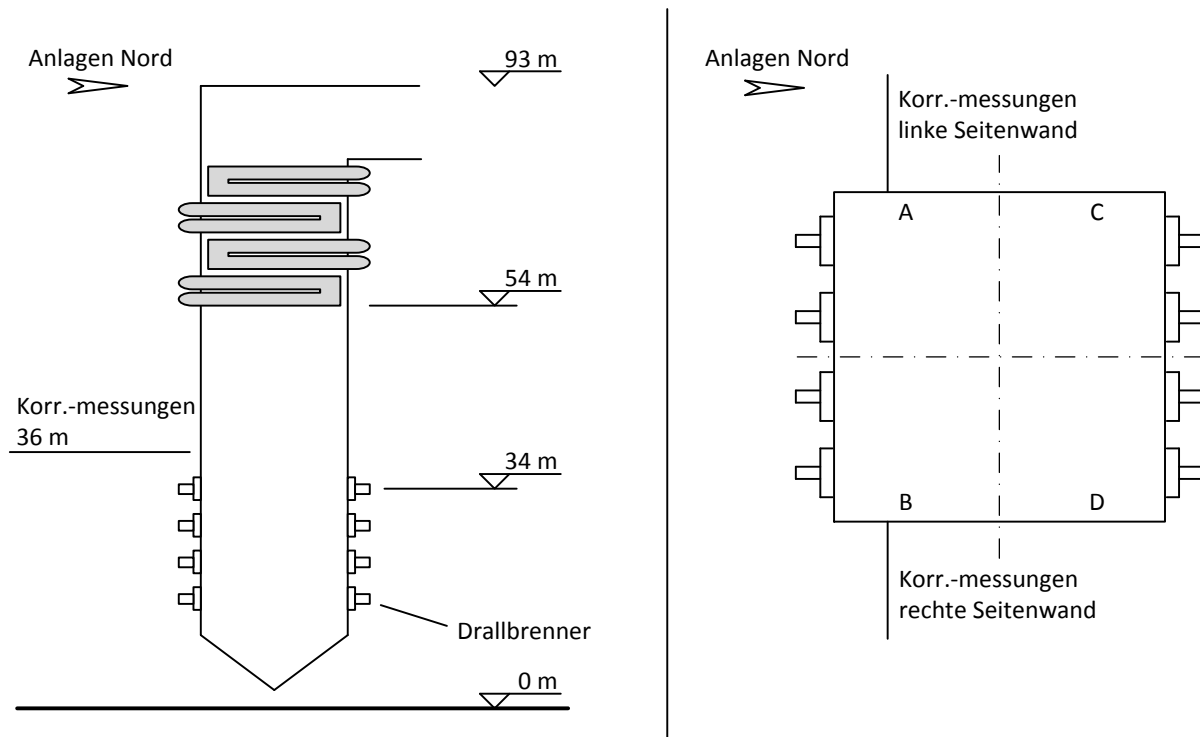


Abbildung 54: Einbauposition der Korrosionsmesssonden an Block B; links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht

Auswertezeitraum 1

In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind die Sondentemperaturen und Korrosionsstromdichten an den Seitenwänden über einen Auswertezeitraum von 176 Tagen dargestellt. Zur weiteren Beurteilung der Korrosionssignale sind die Korrosionsstromdichten und Sondentemperaturen als Tagesmittelwerte dargestellt. Die Sondentemperaturen betrugen auf der linken Seite im Mittel 393°C bis maximal 439°C und auf der rechten Seite im Mittel 390°C bis maximal 432°C. Die fluktuierenden Sondentemperaturen wurden durch Lastwechsel des Kesselbetriebes hervorgerufen, wobei die negativen Spitzenwerte der Sondentemperaturen durch kurzzeitige Kraftwerksstillstände hervorgerufen wurden. Während der Zeit vom 52. bis 127. Versuchstag wurde das Signal der Korrosionsmessung an der linken Seitenwand vom Kraftwerksbetreiber abgegriffen, um die Messwerte in die Leittechnik des Kraftwerks zu integrieren. Während dieses Zeitraumes wurden keine Messdaten für die linke Seitenwand erfasst. Während des Zeitraumes vom 71. bis 148. Versuchstag zeigen die Korrosionsmessungen an der

rechten Seitenwand deutlich erhöhte Korrosionssignale auf, was auf eine ungünstige Betriebsweise des Dampferzeugers hinsichtlich der Hochtemperaturkorrosion hinweist. Um mögliche Korrelationen zwischen den Korrosionsmessungen und der Betriebsweise des Dampferzeugers zu finden, wurden die Korrosionsmessungen mit weiteren Betriebsparametern verglichen, welche vom Kraftwerksbetreiber zur Verfügung gestellt wurden.

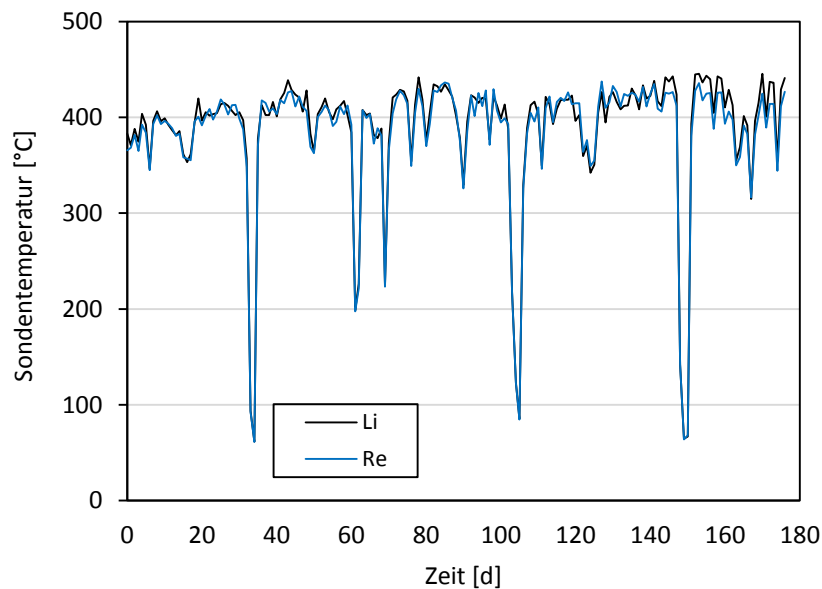


Abbildung 55: Sondentemperaturen (Tagesmittelwerte) an der linken und rechten Seitenwand

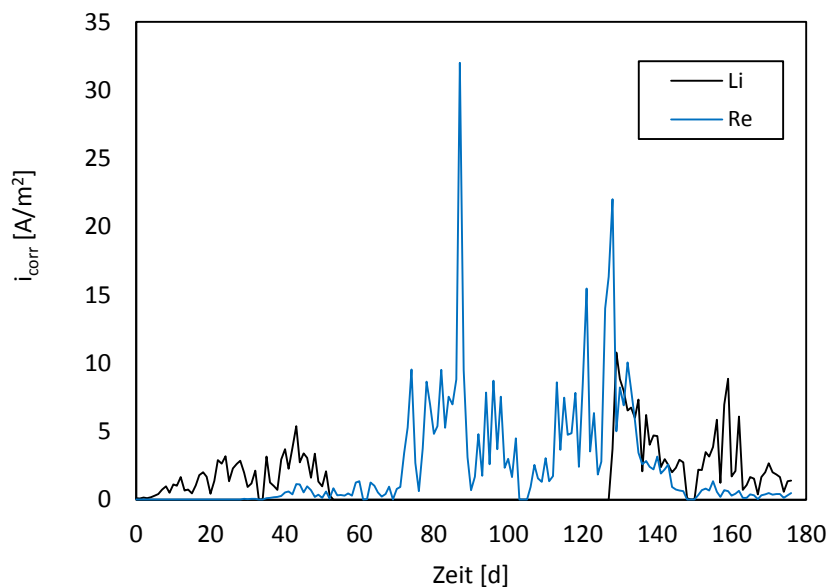


Abbildung 56: Korrosionsstromdichten (Tagesmittelwerte) an der linken und rechten Seitenwand

In Abbildung 57 sind die Sauerstoffkonzentrationen vor dem Luftvorwärmer (LuVo) über den Auswertezeitraum dargestellt. Die Messdaten der Sauerstoffkonzentration wurden als Stundenmittelwerte vom Kraftwerksbetreiber bereitgestellt. Um die Tendenzen der zeitlichen Änderungen der Sauerstoffkonzentration und der Korrosionsstromdichte zu vergleichen, werden im Folgenden die Tagemittelwerte der Sauerstoffkonzentrationen angegeben.

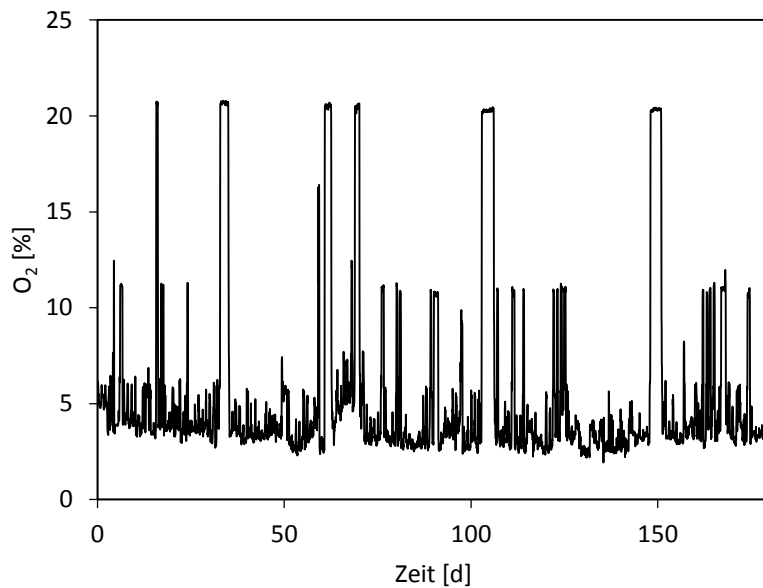


Abbildung 57: Stundenmittelwerte der Sauerstoffkonzentration vor LuVo

In Abbildung 58 ist das Korrosionssignal der rechten Seitenwand sowie die Tagesmittelwerte der Sauerstoffkonzentration über dem Auswertezeitraum dargestellt. Hier zeigt sich tendenziell eine Abhängigkeit des Korrosionssignals von der Sauerstoffkonzentration und somit von dem Luftverhältnis der Verbrennung. Mit sinkender Sauerstoffkonzentration ist eine steigende Korrosionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Zum Ende des Auswertezeitraumes nimmt die Sauerstoffkonzentration wieder zu, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit abnimmt. In Abbildung 59 ist die Korrosionsstromdichte über der Sauerstoffkonzentration aufgetragen. Auch hier zeigt sich tendenziell die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration, bei der mit sinkender Sauerstoffkonzentration die Korrosionsgeschwindigkeit zunimmt. Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei der Korrosion im Brennerbereich um schwefelinduzierte Hochtemperaturkorrosion unter reduzierenden Atmosphären. Die Sauerstoffkonzentration vor LuVo gibt zunächst Auskunft über die globale Luftzahl des Verbrennungsprozesses im Dampferzeuger. Dennoch ist davon auszugehen, dass eine Reduzierung der globalen Luftzahl gleichzeitig eine Reduzierung der Luftzahl im Brennerbereich bewirkt. Somit wird bei sinkender Luftzahl die Bildung korrosiver Gase unter reduzierenden

Atmosphären im Brennerbereich begünstigt, was wiederum zu einem Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Die Messergebnisse sind somit plausibel und stützen die bisherigen Erkenntnisse des Kraftwerksbetreibers hinsichtlich des vorherrschenden Korrosionsmechanismus.

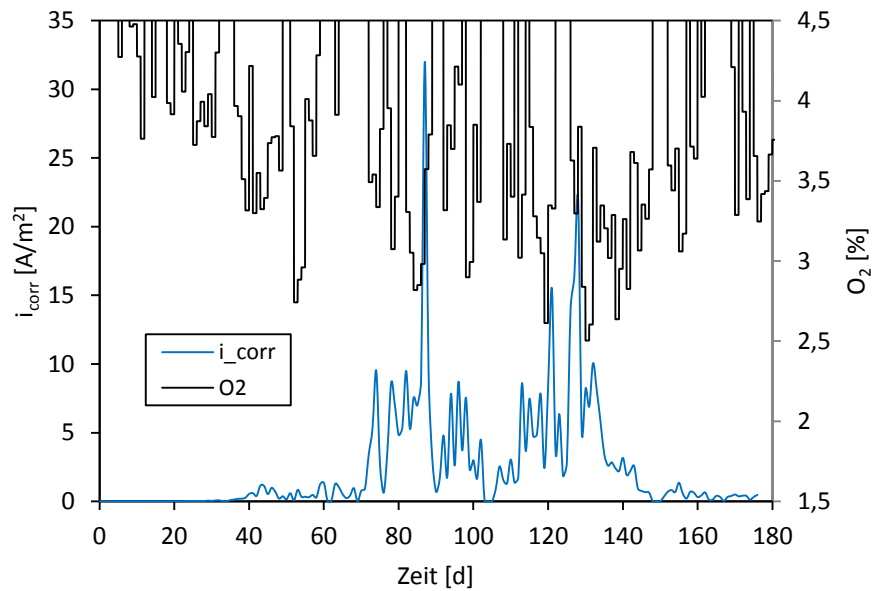


Abbildung 58: Tagesmittelwerte der Korrosionsstromdichte an der rechten Seitenwand und Tagesmittelwerte der Sauerstoffkonzentration vor LuVo

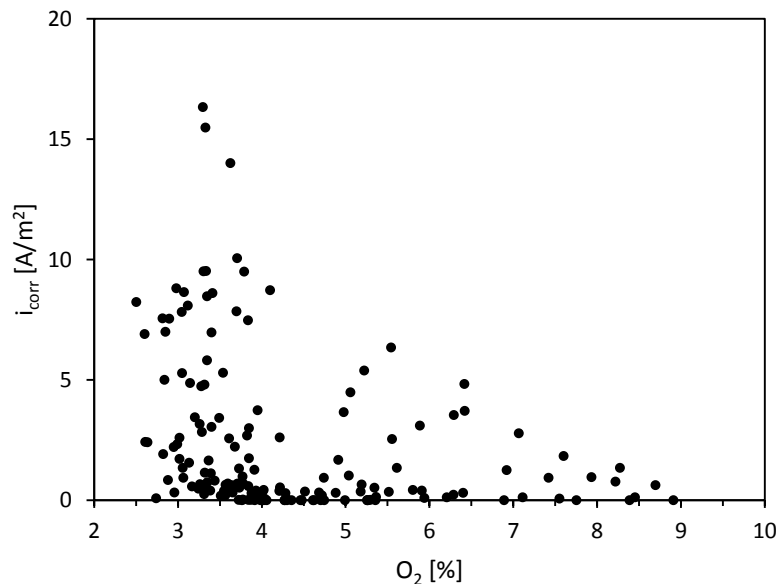


Abbildung 59: Tagesmittelwerte der Korrosionsstromdichte (rechte Seitenwand) über die Tagesmittelwerte der Sauerstoffkonzentration (vor LuVo)

Auswertezeitraum 2

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Korrosionsmessungen auf der linken Seitenwand und in Abbildung 61 die Ergebnisse der Korrosionsmessungen auf der rechten Seitenwand über einen Auswertezeitraum von 9 Tagen dargestellt. Während des Auswertezeitraumes wurden Korrosionssignale auf einem nahezu gleichbleibenden Niveau gemessen, sodass die Messungen zunächst als quasistationär betrachtet werden können. Die Fluktuationen in den dargestellten Korrosionssignalen sowie in den dargestellten Sondentemperaturen können mit der Abreinigung der Membranwände begründet werden. Durch die Abreinigung der Beläge kommt es zu einer Überlagerung zweier Einflussfaktoren auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Zum einen führt die Abreinigung zu einer Reduzierung des Wärmedurchgangswiderstandes, was mit einem Anstieg der Materialtemperaturen einhergeht. Aufgrund der höheren Materialtemperaturen nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit unmittelbar nach der Abreinigung zu. Zum anderen bewirkt die Abreinigung der Beläge eine Reduzierung des Diffusionswiderstandes durch die Belagsschicht. Die Beläge bilden bezüglich der Hochtemperaturkorrosion eine Schutzschicht auf den Rohroberflächen, durch die korrosive Gase zur Metalloberfläche hin diffundieren. Somit nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit infolge eines verminderten Diffusionswiderstandes nach der Abreinigung zu. Die Abreinigungszyklen sind somit in den Messdaten der Korrosionsmessungen sowie in den Messungen der Sondentemperaturen als Peaks zu erkennen. Durch erneutes Anwachsen der Belagsschicht nehmen die Korrosionssignale und Sondentemperaturen nach der Abreinigung wieder ab.

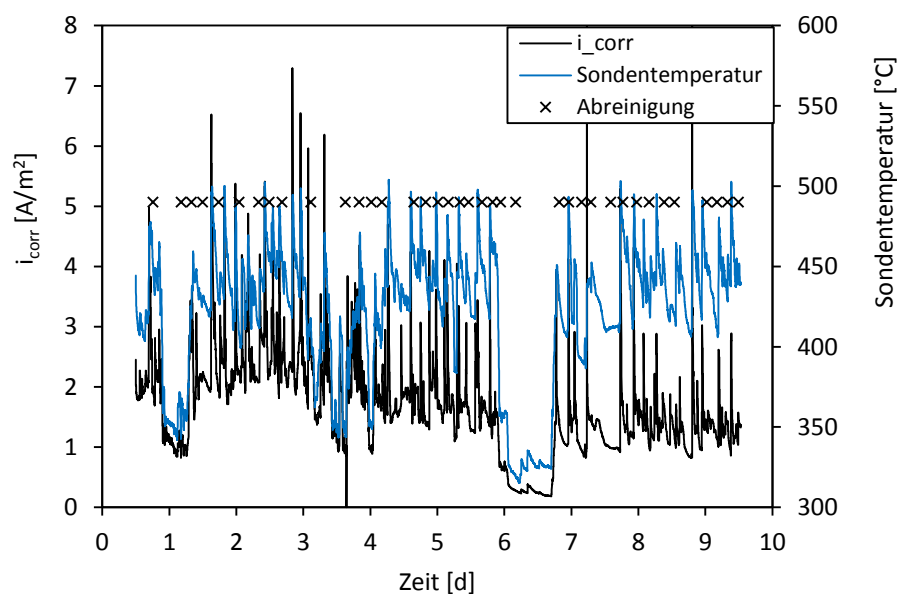


Abbildung 60: Korrosionsstromdichte, Sondentemperatur und Zeitpunkte der Verdampferwandabreinigung an der linken Seitenwand

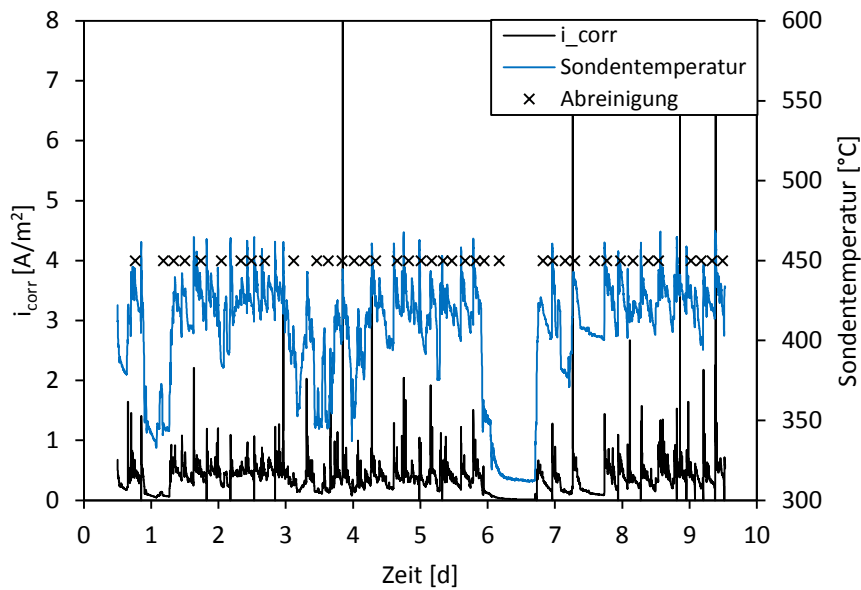


Abbildung 61: Korrosionsstromdichte, Sondentemperatur und Zeitpunkte der Verdampferwandabreinigung an der rechten Seitenwand

In Abbildung 62 sind die Korrosionsstromdichten über die Sondentemperaturen aufgetragen. Hier zeigt sich auf der linken Seitenwand eine deutlich höhere Korrosionsbelastung als auf der rechten Seitenwand. Zum einen liegen auf der linken Seitenwand höhere Materialtemperaturen vor, sodass temperaturbedingt eine höhere Korrosionsbelastung vorliegt. Zum anderen werden bei gleichen Temperaturniveaus auf der linken Seitenwand höhere Korrosionsstromdichten als auf der rechten Seitenwand gemessen. Somit liegt auf der linken Seitenwand ein stärkerer Korrosionsangriff durch

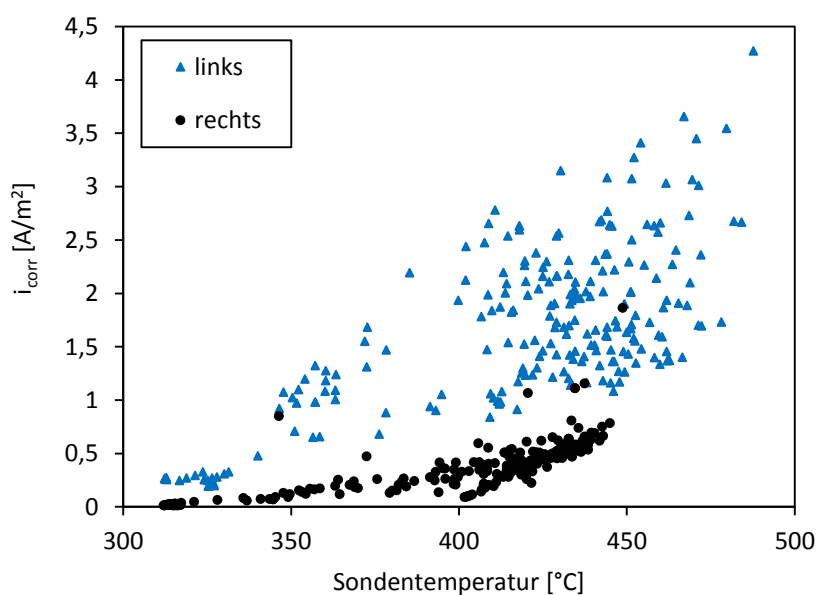


Abbildung 62: Korrosionsstromdichten der linken und rechten Seitenwand über den jeweiligen Sondentemperaturen

korrosive Medien als auf der rechten Seitenwand vor. Auch dies deckt sich mit den Erfahrungen des Kraftwerksbetreibers, nach dem eine diagonale Feuerungsschiefelage in der Brennkammer vorherrscht. Die örtlichen Luftzahlen sind nach Angaben des Kraftwerksbetreibers in den Bereichen A und D geringer als in den Bereichen B und C (vergl. Abbildung 54). Aufgrund der geringeren Luftzahl wird die Bildung korrosiver Gase in den Bereichen A und D begünstigt, sodass in diesen Bereichen eine höhere Korrosionsgeschwindigkeit vorliegt.

Auswertezeitraum 3

In Abbildung 63 ist die gemessene Korrosionsstromdichte und Sondentemperatur an der linken Seitenwand des dritten Auswertezeitraumes dargestellt. Am 34. Tag des Auswertezeitraumes sinken die Korrosionsstromdichte und die Sondentemperatur aufgrund eines Kraftwerksstillstandes ab. Zu Beginn der Messungen wurden Korrosionsstromdichten auf gleichbleibenden Niveau gemessen, sodass die Korrosionsgeschwindigkeit als quasistationär betrachtet werden kann. Die Fluktuationen wurden hierbei durch den Anlagenbetrieb (insbesondere durch die Abreinigung der Membranwand) hervorgerufen. Ab dem 25. Messtag ist Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit zu erkennen.

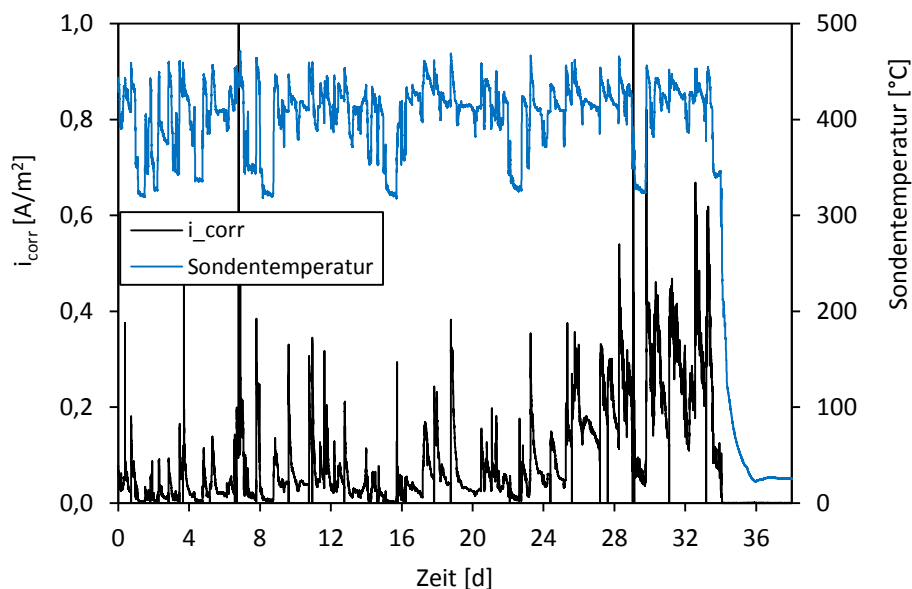


Abbildung 63: Korrosionsstromdichte und Sondentemperatur an der linken Seitenwand mit Anstieg der Korrosionsstromdichte ab den 25. Messtag infolge einer Justierung der Brenner

Um den Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit näher zu untersuchen, ist in Abbildung 64 die entsprechende Korrosionsladungsdichte über den Auswertezeitraum dargestellt. Hier ist ab dem 25. Messtag ein deutlicher Anstieg des Gradienten und somit ein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit

zu erkennen. Der Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit ist mit einer Justierung der Brenner zu begründen. Nach Angaben des Kraftwerksbetreibers wurden die Sekundärluftklappen der Drallluft zur Optimierung der Feuerung verstellt. Detailliertere Angaben zu den Zielen und der Vorgehensweise des Optimierungsprozesses wurden nicht gegeben. In Tabelle 8 sind die Gradienten der Korrosionsladungsdichte vor und nach der Brennerjustierung angegeben. Durch die Justierung der Brenner ist eine um den Faktor 4,2 höhere Korrosionsgeschwindigkeit zu verzeichnen. Die Justierung der Brenner hatte somit einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbelastung im Brennerbereich.

Tabelle 8: Durchschnittliche Korrosionsstromdichten vor der Brennerjustierung (1.-25. Messtag) und nach der Brennerjustierung (25.-34. Messtag)

Zeitraum	mittlere Korrosionsstromdichte [mA/m^2]
1.-25. Messtag	54,6
25.-34. Messtag	227,9

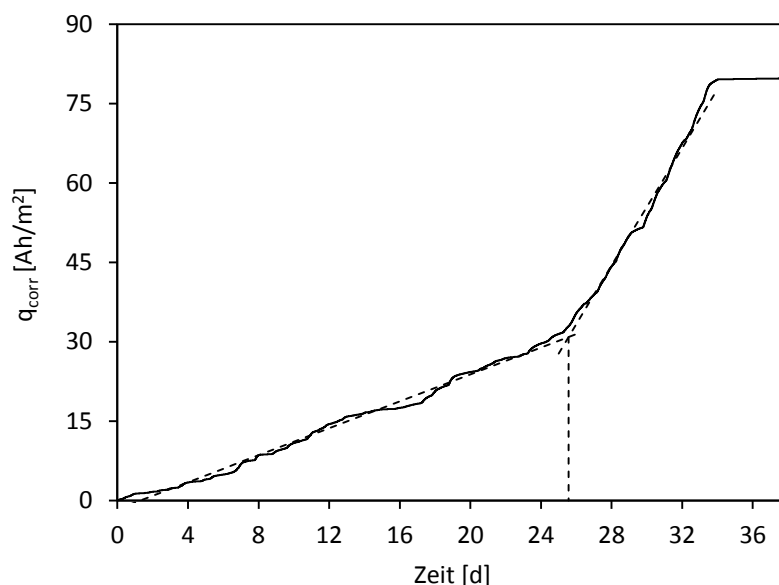


Abbildung 64: Korrosionsladungsdichte an der linken Seitenwand mit Anstieg des Gradienten ab den 25. Messtag infolge einer Justierung der Brenner

In Abbildung 65 sind die Korrosionsstromdichten über der Sondentemperatur vor und nach der Brennerjustierung aufgetragen. Auch hier wird die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit infolge der Brennerjustierung ersichtlich. Die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit geht jedoch nicht mit einer Zunahme der Sondentemperatur einher. Hier wurden vor und nach der Brennerjustierung Sondentemperaturen $< 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Eine temperaturbedingte Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit kann somit ausgeschlossen werden. Bei gleichbleibenden

Temperaturniveaus liegen dagegen nach der Brennerjustierung höhere Korrosionsstromdichten vor, sodass nach der Justierung ein höherer Korrosionsangriff durch korrosive Medien erfolgt. Hierdurch liegt der Rückschluss nahe, dass durch die Justierung der Brenner die Luftzahl der Rauchgasatmosphäre an der Membranwand abgesenkt wurde. Wie eingangs erwähnt liegen im Brennerbereich reduzierende Wandatmosphären vor, sodass eine weitere Absenkung der Luftzahl die Bildung korrosiver Gase begünstigt und ein stärkerer Korrosionsangriff erfolgt. Die Ergebnisse der Korrosionsmessungen sind somit plausibel und stützen die bisherigen Erkenntnisse des Kraftwerksbetreibers.

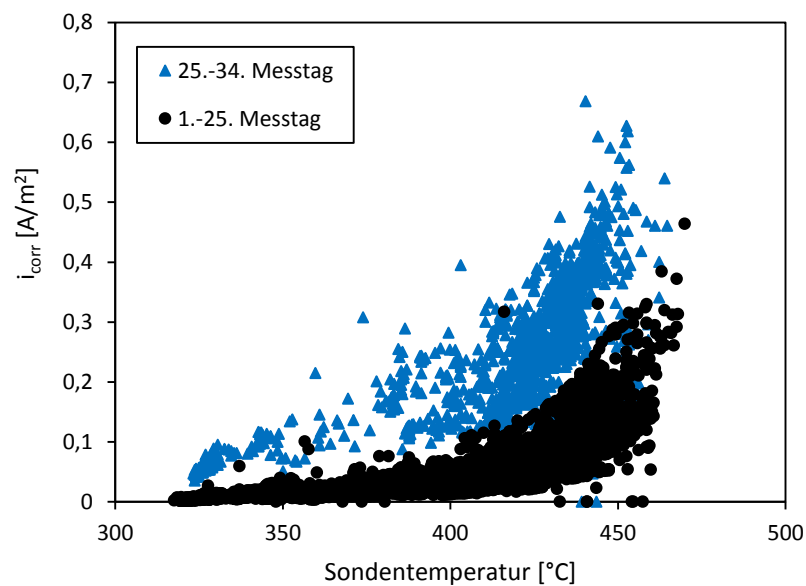


Abbildung 65: Korrosionsstromdichte über der Sondentemperatur vor der Brennerjustierung (1.-25. Messtag) und nach der Brennerjustierung (25.-34. Messtag)

5 Diskussion

Einfluss der elektrischen Isolierung

Wie in Kapitel 3.1 dargestellt erwies sich die elektrische Isolierung mittels Al_2O_3 -Beschichtung als unzureichend, sodass bei den Korrosionsmessungen mit der wassergekühlten Korrosionsmesssonde keine konstante Isolierung gewährleistet werden konnte. Mit der Weiterentwicklung der Korrosionsmesssonde konnte durch die Verwendung einer massiven Keramik als Isolator eine konstante und zudem eine verbesserte Isolierung erzielt werden. Die Wirksamkeit der Maßnahmen wurde in Vergleichsmessungen bei der Verbrennung von Steinkohle mit Luftzahlen > 1 bestätigt. Bei den Vergleichsmessungen unter oxidierenden Bedingungen wurde lediglich das Grundsignal in der Größenordnung 10^{-3} A/m^2 gemessen. Die in Kapitel 4.1 dargestellten Messungen weisen dagegen bei überstöchiometrischen Verbrennungen Korrosionsstromdichten in der Größenordnung 10^{-1} A/m^2 auf, was den Einfluss der unzureichenden Isolierung auf das Korrosionssignal verdeutlicht. Die in Kapitel 4.1 dargestellten Ergebnisse haben somit eine rein qualitative Aussagekraft, mit denen Effekte wie die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Stöchiometrie gezeigt werden können. Ein quantitativer Vergleich der Messergebnisse mit den Ergebnissen der Membranwandsensoren ist jedoch nicht möglich.

Die Verwendung eines massiven Keramikisolators wurde bei der Neuentwicklung der Membranwandsensoren aufgegriffen und umgesetzt. Erste Konzepte sahen hier ebenfalls Al_2O_3 -Beschichtungen als elektrische Isolierung vor. Die Untersuchungen im Flugstromreaktor mit der wassergekühlten Korrosionsmesssonde waren somit ein wertvoller Beitrag bei der Entwicklung der Membranwandsensoren.

Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit

Der Vergleich der Messungen im Kammerofen und an Block B weisen auf einen Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf das Korrosionssignal hin. Im Kammerofen lagen die mit Chloriden angereicherten Beläge auch während des Versuchsbetriebes als feste Beläge vor. Hier wurden Korrosionsstromdichten in der Größenordnung $< 10^{-1} \text{ A/m}^2$ gemessen. An Block B wurden dagegen Korrosionsstromdichten in der Größenordnung $< 10^2 \text{ A/m}^2$ gemessen. Eine um den Faktor 10^3 höhere Abzehrrate im Kraftwerk als bei den Messungen im Kammerofen ist jedoch unrealistisch. Nach Angaben des Kraftwerksbetreibers liegen im Betrieb die Beläge auf der Membranwand im Brennerbereich schmelzflüssig vor. Die höheren Korrosionsstromdichten werden daher mit der

höheren Leitfähigkeit der Beläge begründet. In Teillastphasen mit niedrigen Materialtemperaturen gehen die Korrosionssignale auf niedrigere Werte $< 10^{-1} \text{ A/m}^2$ zurück. Aufgrund der niedrigeren Wärmestromdichten und Materialtemperaturen liegen die Beläge bei Teillastbetrieben vermutlich fest vor. Tiefergehende Untersuchungen können jedoch mit der verwendeten Messelektronik nicht durchgeführt werden. Hier sind detailliertere Messungen mittels Voltammetrie und Impedanzspektroskopie erforderlich, um den Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf das Korrosionssignal zu untersuchen. Der in Abbildung 51 dargestellte Zusammenhang zwischen Korrosionsstromdichte und Abzehrrate stellt somit ein Sonderfall für Korrosionsmessungen mit festen Belägen dar.

Einfluss der Rauchgasatmosphäre

In braun- und steinkohlegefeuerten Kraftwerksanlagen mit Staubfeuerungen tritt Hochtemperaturkorrosion meist in Verbindung mit reduzierenden Rauchgasatmosphären an den Membranwänden im Feuerungsraum auf. Durch reduzierende Rauchgasatmosphären bilden sich korrosive Gase wie H_2S oder COS , sodass ein Korrosionsangriff durch die Gasphase erfolgt. In oxidierenden Atmosphären reagieren die korrosiven Gase mit Sauerstoff und bilden hauptsächlich SO_2 . Nach Angaben der Kraftwerksbetreiber ist die Korrosionsbelastung in den Überhitzerbereichen der zwei untersuchten Kraftwerke gering, sodass die Korrosivität von SO_2 in Staubfeuerungen als gering zu bewerten ist. Dies zeigen auch die Versuche im Flugstromreaktor, bei denen in oxidierenden Rauchgasatmosphären geringe Korrosionssignale gemessen wurden. In reduzierenden Rauchgasatmosphären wurden dagegen im Flugstromreaktor, im Kammerofen und an Block B deutlich erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten gemessen. Zudem konnten bei früheren elektrochemischen Messungen der Korrosionsangriff infolge reduzierender Rauchgasatmosphären im Feuerungsraum beobachtet werden (vergl. [71]).

Im Kammerofen konnte in einer reduzierenden Rauchgasatmosphäre der Einfluss von H_2S auf die Hochtemperaturkorrosion näher untersucht werden. Der Korrosionsangriff durch H_2S wurde hierbei erstmals mit elektrochemischen Messverfahren beobachtet. Hier zeigt sich infolge des Deckschichtwachstums das parabolische Verhalten der Korrosionsgeschwindigkeit. Ähnliches Verhalten wurde in [28] mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) erfasst. Bei Korrosionsmessungen mit korrosiven Gasen müssen die Einflüsse der Belagsschicht beachtet werden, welche einen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit haben. So müssen u.a.

- der granulometrische Zustand der Belagsschicht,
- die Belagsdicke,

- mögliche Korrosionsreaktionen durch korrosive Belagsbestandteile
- und mögliche Reaktionen zwischen Beläge und Rauchgaskomponenten

berücksichtigt werden.

Einfluss der Beläge

Anhand der Korrosionsmessungen im Kammerofen mit chloridhaltigen Belägen konnte das parabolische Verhalten der Korrosionsgeschwindigkeit über der Zeit beobachtet werden. Das parabolische Verhalten der Hochtemperaturkorrosion unter korrosiven Belägen wurde ebenfalls in [77] beobachtet. Hierbei wurden elektrochemische Korrosionsmessungen in Müllheizkraftwerken durchgeführt.

Bei den Korrosionsmessungen im Flugstromreaktor und in den Kraftwerksanlagen konnten erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten auf einen Korrosionsangriff aus der Gasphase zurückgeführt werden, sodass der Korrosionsangriff aus der Belagsphase als gering zu bewerten ist. Dennoch haben auch inerte Beläge als Teil des Korrosionssystems einen signifikanten Einfluss auf die Hochtemperaturkorrosion. Die Struktur und Dicke der Belagsschicht beeinflussen die Diffusion korrosiver Gase zur Metalloberfläche und haben somit eine schützende Wirkung. Im Kammerofen konnte durch eine Änderung des granulometrischen Zustandes der Beläge der Diffusionswiderstand der Belagsschicht und somit die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Im Kraftwerksbetrieb ist trotz der korrosionshemmenden Wirkung eine regelmäßige Abreinigung der Beläge zwingend erforderlich, um eine Verschlackung des Dampferzeugers zu vermeiden. Der Einfluss der Wandabreinigung auf die Korrosionsgeschwindigkeit konnte hierbei an Block B erfasst werden.

Weiterhin haben die Beläge einen Einfluss auf die elektrochemischen Korrosionsmessungen, bei denen die Beläge als Elektrolyt benötigt werden. Anhand der Messungen im Flugstromreaktor konnte der Einfluss unterschiedlicher Aschegehalte auf die Ausbildung der Belagsschicht und somit auf das Korrosionssignal detektiert werden. Die Korrosionsmesssonden müssen demnach eine gewisse Zeit der Verbrennung ausgesetzt werden, bis sich eine ausreichend dicke Belagsschicht auf den Elektroden ausbildet. Während dieser Zeit fehlt die korrosionshemmende Wirkung der Ascheschicht, sodass die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit ohne Ascheschicht höher ist als mit Ascheschicht. Ähnliche Effekte wurden in [66] beobachtet. Neben der Ascheschicht hat auch die Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche einen Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Gerade bei neu gefertigten Sonden mit metallisch blanken Elektroden fehlt die schützende Oxidschicht, sodass zu Beginn deutlich höhere Korrosionsgeschwindigkeiten vorliegen. Die Sonden müssen auch in diesem Fall eine gewisse Zeit der Verbrennung ausgesetzt werden, bis sich eine ausreichend dicke Oxidschicht ausbildet. Die

Reaktionen der Oxidschichtbildung können dabei mit elektrochemischen Messverfahren nicht erfasst werden, da die Oxidation eine chemische Reaktion ist. Bei den Versuchen im Flugstromreaktor wurden vor jedem einzelnen Versuch die Beläge entfernt, die Oxidschicht jedoch auf der Oberfläche belassen. Der Sachverhalt ist qualitativ in Abbildung 66 dargestellt.

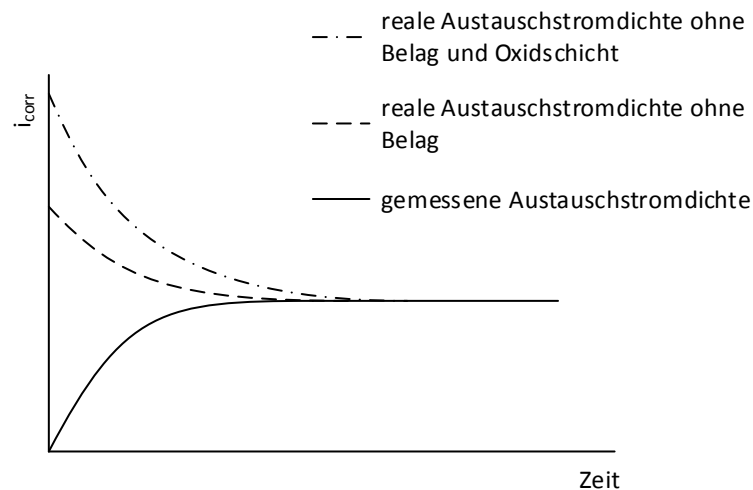


Abbildung 66: Reale und gemessene Korrosionsstromdichte infolge fehlender Belags- und Oxidschicht

Einfluss der Temperatur

Die Korrosionsmessungen mit korrosiven Belägen zeigen eine exponentielle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Die exponentielle Zunahme der Korrosion mit steigender Temperatur ist bei der Hochtemperaturkorrosion hinreichend bekannt und ist in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Korrosionsmessungen sind somit plausibel und geben die Temperaturabhängigkeit in sehr guter Qualität wieder.

Der Korrosionsangriff aus der Gasphase erfolgt ebenfalls mit exponentieller Zunahme bei steigender Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit konnte jedoch bei den durchgeführten Korrosionsmessungen im Kammerofen nicht reproduziert werden. Dies wird mit der ungleichmäßigen Belagsdicke und -struktur begründet, welche einen Einfluss auf den Diffusionswiderstand und somit auf die Korrosionsgeschwindigkeit haben. Daher wird davon ausgegangen, dass unter Berücksichtigung aller Einflussparameter die Erfassung der Temperaturabhängigkeit der Korrosion aus der Gasphase ebenfalls möglich ist.

Einfluss der Elektrodenwerkstoffe

Bei den Korrosionsmessungen im Kammerofen mit korrosiven Belägen konnte der Einfluss unterschiedlicher Werkstoffqualitäten tendenziell reproduziert werden. Elektrochemische Korrosionsmessungen können somit zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit verschiedener Werkstoffe ergänzend zu herkömmlichen Methoden angewendet werden. Hier werden in der Regel Metallproben in korrosiven Medien ausgelagert und anschließend Massenverlustbestimmungen und/oder metallographische Untersuchungen durchgeführt (vergl. [78, 79]).

Durch die Erfassung unterschiedlicher Korrosionsbeständigkeiten verschiedener Werkstoffe kann eine Kalibrierung der Korrosionsstromdichte unabhängig von dem verwendeten Elektrodenwerkstoff erfolgen. Andernfalls müsste zu jedem Werkstoff eine eigene Kalibrierfunktion ermittelt werden. Da unterschiedliche Korrosionsbeständigkeiten erfasst werden können, ist nach derzeitigem Kenntnisstand eine werkstoffunabhängige Kalibrierung des Messsignals möglich.

Messgenauigkeit

Mit der Angabe der Korrosionsstromdichte als Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit ist eine qualitative und semiquantitative Bewertung der Korrosionsmessungen möglich. Anhand der Korrosionsmessungen im Kammerofen mit korrosiven Belägen kann hierbei eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen gezeigt werden. Erste Massenverlustbestimmungen zeigen zudem einen linearen Zusammenhang zwischen Korrosionsstromdichte und Abzehrrate (Kapitel 4.2, Abbildung 51). Um Aussagen zu treffen, mit welcher Genauigkeit sich die Abzehrrate mittels elektrochemischer Messverfahren bestimmen lässt, ist die Datenbasis jedoch zu gering. Hier sind weitere umfangreiche Vergleichsmessungen zur Kalibrierung des Korrosionssignals erforderlich. Dennoch kann mit dem in Abbildung 51 dargestellten Zusammenhang die Abzehrrate als Anhaltswert abgeschätzt werden. Allerdings gilt dieser nur für Korrosionsmessungen bei festen Belägen. Bei schmelzflüssigen Belägen gilt dieser Zusammenhang nicht.

Anhand der Korrosionsmessungen an Block A kann der Einfluss möglicher Störreinflüsse auf das Korrosionssignal beurteilt werden. Hier wurden während der gesamten Messdauer kein Anstieg des Korrosionssignals detektiert. Eine Sensitivität des Korrosionssignals hinsichtlich möglicher Störreinflüsse (insbesondere die Temperaturempfindlichkeit der Korrosionsmesssonden infolge temperaturabhängiger Materialeigenschaften) ist somit nicht erkennbar.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Korrosionsmesssonden für die Messung der rauchgasseitigen Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen entwickelt. Die Korrosionsmesssonden wurden speziell für Langzeitmessungen im Verdampferbereich von Großdampferzeugern konzipiert. Hier kommt ein elektrochemisches Messverfahren zum Einsatz, mit dem die Korrosionsgeschwindigkeit zeitaufgelöst erfasst werden kann. Zur Entwicklung der Korrosionsmesssonden wurde zunächst ein bestehendes Konzept einer wassergekühlten Korrosionsmesssonde aufgegriffen und weiterentwickelt. Zudem wurde ein neuartiger Membranwandsensor entwickelt, welcher passiv über die Membranwand eines Dampferzeugers gekühlt wird. Die Korrosionsmesssonden sind für den industriellen Einsatz in Kraftwerksanlagen vorgesehen, sodass möglichst robuste Komponenten ausgewählt wurden. Insbesondere bei der Auswahl der Messelektronik und Datenerfassung wurde auf industrielle Standardkomponenten zurückgegriffen, welche für raue Umgebungsbedingungen in Kraftwerksanlagen mit Staub, Spritzwasser und hohen Umgebungstemperaturen geeignet sind. So kommt zur Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit ein Feldgerät zum Einsatz, welches eine Messmethode auf Basis der elektrochemischen Impedanzspektroskopie anwendet. Das Gerät zeichnet sich durch eine robuste Bauweise, einfache Handhabung und Kostenvorteile gegenüber hochgenauen Laborgeräten aus.

Die Weiterentwicklung der wassergekühlten Korrosionsmesssonde bestand im Wesentlichen aus einer Nachrüstung einer Wärmestromdichtemessung und der Optimierung der elektrischen Isolierung der Messelektroden. Durch die Messung der Wärmestromdichte ist eine genauere Temperaturführung der Sondentemperatur möglich. Die Optimierung der elektrischen Isolierung erfolgte durch die Verwendung einer massiven Keramik, durch die der Einfluss einer unzureichenden Isolierung auf das Korrosionssignal behoben werden konnte.

Der neu entwickelte Membranwandsensor wurde derart konstruiert, dass eine möglichst einfache Montage während kurzer Kraftwerksstillstände erfolgen kann. Die Installation der Membranwandsensoren erfolgt hierbei von der Außenseite eines Dampferzeugers, sodass keine aufwändige Einrüstung der Innenseite des Kessels erforderlich ist. Zudem können Membranwandsensoren an beliebiger Stelle am Kessel installiert werden. Durch die Auswahl geeigneter Werkstoffe mit hoher Wärmeleitfähigkeit ist ein bestmöglicher Wärmeübergang von der Sonde auf die umgebende Membranwand gewährleistet, wodurch die Sonde passiv gekühlt wird. Neben einer Spannungsversorgung für die Messelektronik sind keine weiteren Verbrauchsmedien erforderlich, was den technischen Aufwand der Korrosionsmessungen minimiert.

Für den Einsatz in Kraftwerken wurden die Korrosionsmesssonden umfangreich in Technikumsanlagen untersucht. Hier wurden Korrosionsmessungen in einem Flugstromreaktor und in einem Kammerofen durchgeführt. Im Flugstromreaktor wurden Korrosionsmessungen unter realen Bedingungen bei der Verbrennung verschiedener Brennstoffe vorgenommen. Hier zeigten sich deutlich höhere Korrosionsgeschwindigkeiten bei reduzierenden Rauchgasatmosphären als bei oxidierenden Rauchgasatmosphären. Im Kammerofen wurden Korrosionsmessungen mit synthetischen Rauchgasen und verschiedenen Belägen durchgeführt. Dabei konnte die Korrosion aus der Gasphase (mit H_2S als korrosiver Gasbestandteil) und aus der festen Belagsphase (mit Alkalichloriden als korrosive Belagsbestandteile) messtechnisch erfasst werden. Hierbei ließen sich die Korrosionsgeschwindigkeiten sehr hoch aufgelöst erfassen, sodass in beiden Fällen das parabolische Verhalten des Deckschichtwachstums von Korrosionsprodukten über der Zeit erfasst werden konnte. Bei den Versuchen mit synthetischen Rauchgasen konnte zudem der Einfluss des granulometrischen Zustandes der Belagsschicht auf deren Diffusionswiderstand und somit auf die Korrosionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Bei den Versuchen mit korrosiven Belägen konnte die exponentielle Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit über der Temperatur erfasst werden. Hierbei zeigte sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Weiterhin konnten unterschiedliche Korrosionsbeständigkeiten verschiedener Werkstoffe tendenziell reproduziert werden. In ersten Vergleichsmessungen mittels Massenverlustbestimmungen konnte zudem der lineare Zusammenhang des Korrosionssignals und des tatsächlichen Materialabtrages gezeigt werden.

Anhand der Messungen in Kraftwerksanlagen konnte die Funktion der Membranwandsensoren in der industriellen Anwendung bestätigt werden. Hier wurden zunächst Messungen in einem Kraftwerk mit geringer Korrosionsbelastung durchgeführt, bei denen kein Anstieg des Korrosionssignals gemessen wurde. Dies deckt sich zum einen mit den Erfahrungen des Kraftwerksbetreibers. Zum anderen konnte eine Sensitivität des Korrosionssignals hinsichtlich möglicher Störeinflüsse ausgeschlossen werden. Bei weiteren Messungen in einer Kraftwerksanlage mit hoher Korrosionsbelastung konnte dagegen die Korrosionsgeschwindigkeit in qualitativer bzw. semiquantitativer Weise erfasst und beurteilt werden. Durch einen Vergleich der Korrosionsmessungen mit weiteren Betriebsdaten konnten Einflüsse des Kesselbetriebes auf die Korrosionsgeschwindigkeit gefunden werden. Hier wurde bei einer Absenkung der Luftzahl ein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit beobachtet. Weiterhin wurden der Einfluss einer Feuerungsschiefelage sowie eine Justierung der Brenner auf die Korrosionsgeschwindigkeit detektiert. Zudem kann der Einfluss der Wandabreinigung auf die Korrosionsgeschwindigkeit beobachtet werden.

Die Korrosionsmessungen in den Technikums- und Kraftwerksanlagen zeigen, dass mit dem derzeitigen Stand der entwickelten Korrosionsmesssonden eine qualitative bzw. semiquantitative, und unter gewissen Umständen eine quantitative Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit möglich ist. Anhand

der qualitativen Messungen kann somit die feuerungsseitige Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerksanlagen beurteilt werden. Es können verschiedene Betriebsdaten mit den Korrosionsmessungen verglichen werden, was eine differenzierte Untersuchung der Ursachen für erhöhte Korrosionsgeschwindigkeiten ermöglicht. Es können somit gezielte Gegenmaßnahmen eingeleitet werden, sodass der Betrieb eines Dampferzeugers zu einer möglichst geringen Korrosionsbelastung hin optimiert werden kann. Weiterhin sind die Messungen ein geeignetes Werkzeug zur Planung von Revisionsstillständen, bei denen exponierte Bereiche gesondert geprüft und ggf. repariert oder mit einem Korrosionsschutz versehen werden können. Hierbei hat auch die technisch aufwändigere wassergekühlte Korrosionsmesssonde weiterhin ihre Daseinsberechtigung. Mit ihr können als mobiles Messsystem kurzzeitige Kontrollmessungen durchgeführt werden, für die eine Installation der Membranwandsensoren zu aufwändig ist.

Mit einer quantitativen Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit wäre eine Zustandsüberwachung (Lifetime-Monitoring) von Dampferzeugern möglich, mit dem der Ist-Zustand der Anlage bestimmt werden kann. Hierdurch kann die verbleibende Lebensdauer abgeschätzt und können Bereiche in planmäßigen Stillständen repariert werden. Hierfür müssen jedoch zunächst noch offene

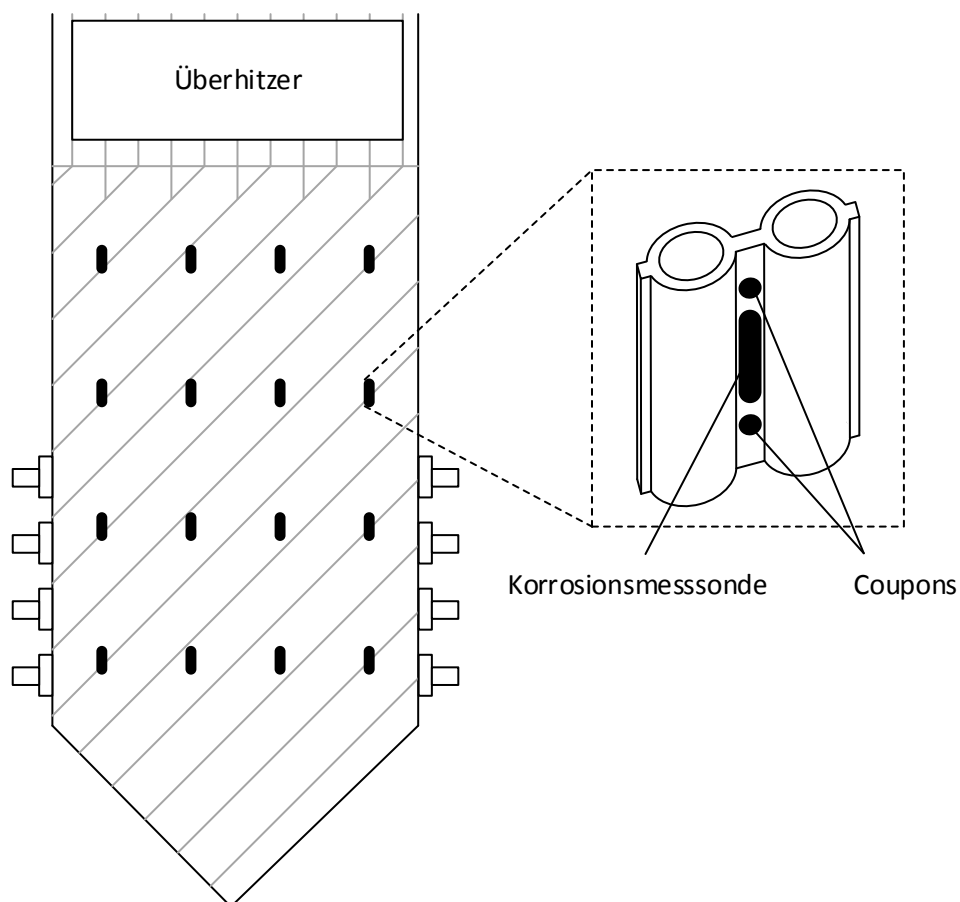


Abbildung 67: Zukünftige Messungen in Kraftwerksanlagen

Fragestellungen wie der Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf das Korrosionssignal geklärt werden. Mit der verwendeten Messtechnik können Korrosionssysteme nicht vollständig beschrieben werden. Hierfür wären detailliertere Untersuchungen mit weiteren Messmethoden wie die Voltammetrie und die elektrochemische Impedanzspektroskopie erforderlich. Weiterhin muss zur quantitativen Erfassung der Abzehrrate eine umfangreiche Kalibrierung des Korrosionssignals erfolgen. Hierfür wird zukünftig eine Kombination der elektrochemischen Messungen mit herkömmlichen Messmethoden als sinnvoll erachtet. Hierzu können zusätzliche Coupons neben den Korrosionsmesssonden installiert werden, welche während des Betriebes getauscht und anschließend vermessen werden können (Abbildung 67). Weiterhin wird die Installation mehrerer Korrosionsmesssonden in einer Kraftwerksanlage als sinnvoll erachtet (Abbildung 67). Hierdurch kann neben der zeitlichen Auflösung die örtliche Auflösung der Korrosionsgeschwindigkeit erfasst und beurteilt werden.

7 Literatur

- [1] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [2] G. Schmitt, M. Schütze, G.F. Hays, W. Burns, E.-H. Han, A. Pourbaix, G. Jacobsen, Global Needs for Knowledge Dissemination, Research and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, Worlds Corrosion Organisation, (2009).
- [3] E. Kaltenbach, U. Maßen, Braunkohle, BWK 69, Nr. 5 (2017) 100-111.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Die Energie der Zukunft - Erster Fortschrittsbericht zur Energiewende, (2014).
- [5] K.v.d. Loo, A.-P. Sitte, Steinkohle, BWK 69, Nr. 5 (2017) 112-118.
- [6] DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe, in, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- [7] H.J. Maier, T. Niendorf, R. Bürgel, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [8] E. Roos, K. Maile, Werkstoffkunde für Ingenieure, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [9] H. Briehl, Chemie der Werkstoffe, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.
- [10] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [11] H.-J. Bargel, G. Schulze, Werkstoffkunde, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [12] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.
- [13] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.
- [14] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, Electrochemical Dictionary, 2nd ed., Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, Wiley New York, 1980.
- [16] R.G. Kelly, J.R. Scully, D. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, CRC Press, 2002.
- [17] J. Wang, Analytical Electrochemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

- [18] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [19] S. Haug, *Voltammetrische Spurenanalytik - vom Dünger bis zur Batterie*, GIT Labor-Fachzeitschrift, 9/2011 (2011) 607.
- [20] B. Waldmann, *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung*, Dissertation, Universität Augsburg, (2007).
- [21] G. Henze, *Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und analytische praxis*, Springer-Verlag, 2013.
- [22] J. Devay, L. Meszaros, Study of the rate of corrosion of metals by a Faradaic distortion method, I, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 100 (1979) 183-202.
- [23] W.P. Iverson, Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys, in, DTIC Document, 1968.
- [24] J. Chen, W. Bogaerts, The physical meaning of noise resistance, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1839-1842.
- [25] U. Rammelt, *Die elektrochemische Impedanzspektroskopie in der Korrosionsforschung*, Habilitationsschrift, TU Dresden, (1991).
- [26] H.H. Reichel, Fireside corrosion in German fossil-fuel fired power plants. Appearance, mechanism and causes, *Materials and Corrosion*, 39 (1988) 54-63.
- [27] A. Brückman, S. Mrowec, On the mechanism of high-temperature sulphur corrosion of binary alloys, *Materials and Corrosion*, 25 (1974) 502-513.
- [28] S. Mrowec, Mechanism of high-temperature sulphide corrosion of metals and alloys, *Materials and Corrosion*, 31 (1980) 371-386.
- [29] S. Chou, P. Daniel, A. Blazewicz, R. Dudek, Hydrogen sulfide corrosion in low-NOX combustion systems, *Journal of materials for energy systems*, 7 (1986) 361.
- [30] B. Glaser, M. Schütze, F. Vollhardt, Auswertung von Daten zum H₂S-Angriff auf Stähle bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, *Materials and Corrosion*, 42 (1991) 374-376.
- [31] H. Nielsen, F. Frandsen, K. Dam-Johansen, L. Baxter, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Progress in energy and combustion science*, 26 (2000) 283-298.
- [32] H. Spliethoff, *Power generation from solid fuels*, Springer Science & Business Media, 2010.

- [33] R.W. Bryers, Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels, *Progress in energy and combustion science*, 22 (1996) 29-120.
- [34] Y.-N. Chang, F.-I. Wei, High-temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *Journal of materials science*, 26 (1991) 3693-3698.
- [35] R. Bender, M. Schütze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, *Materials and Corrosion*, 54 (2003) 567-586.
- [36] C.F. Deuerling, Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll-und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer, Logos Verlag Berlin GmbH, 2009.
- [37] H.H. Krause, High temperature corrosion problems in waste incineration systems, *Journal of materials for energy systems*, 7 (1986) 322-332.
- [38] B.-J. Skrifvars, R. Backman, M. Hupa, K. Salmenoja, E. Vakkilainen, Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1274-1282.
- [39] I. Collison, C. Davis, Steven's Croft Boiler Tube Corrosion-Erosion Issues and Solutions, in: VGB Workshop: High Temperature Corrosion in Biomass Power Plants, Oberhausen, 2015.
- [40] H. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion science*, 37 (1995) 1023-1043.
- [41] R. Warnecke, Einfluss von Strömung und chemischen Reaktionen im rauchgasseitigen Belag auf Korrosion an Überhitzer-Rohren in Müllverbrennungsanlagen, *VGB PowerTech*, 84 (2004) 52-59.
- [42] G. Sorell, The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants, *Materials at high temperatures*, 14 (1997) 207-220.
- [43] L.L. Baxter, T.R. Miles, B.M. Jenkins, T.A. Milne, R.W. Bryers, L.L. Oden, The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers - Field and Laboratory Experiences: Volume 2 of Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants, National Technical Information Service (NTIS), U.S. Department of Commerce, Springfield, 1996.
- [44] M. Born, Wissenschaftliche Grundlagen der rauchgasseitigen Dampferzeugerkorrosion, in: M. Born (Ed.) *Dampferzeugerkorrosion*, SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2005.

- [45] A. Robinson, L. Baxter, H. Junker, C. Shaddix, M. Freeman, R. James, D. Dayton, Fireside issues associated with coal-biomass cofiring, *BioEnergy '98*, (1998).
- [46] U. Hohmann, G. Mohr, Hochtemperaturkorrosion an Biomassekesseln, *VGB PowerTech*, 6/2005 (2005) 47-52.
- [47] K. Veijonen, P. Vainikka, T. Järvinen, E. Alakangas, Biomass co-firing—an efficient way to reduce greenhouse gas emissions, *VTT Processes*, March, 28 (2003) A1.
- [48] M. Broström, H. Kassman, A. Helgesson, M. Berg, C. Andersson, R. Backman, A. Nordin, Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 1171-1177.
- [49] M. Berg, Prevention of corrosion by sulphur based additives, in: *VGB Workshop: High Temperature Corrosion in Biomass Power Plants*, Oberhausen, 2015.
- [50] W. Spiegel, T. Herzog, R. Jordan, G. Magel, W. Müller, W. Schmidl, Korrosionsminderung durch Beeinflussung der Brennstoff-Feuerungs-Wechselwirkung, in: M. Faulstich, D. Bendix (Eds.) *Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung*, Förster Verlag, Sulzbach-Rosenberg, 2006.
- [51] K. Strauß, *Kraftwerkstechnik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [52] S. Hamel, P. Schmidt-Holzmann, H.-U. Thierbach, Feuerungsmodernisierung von Braunkohle-Bestandsanlagen, *VGB PowerTech*, 12/2016 (2016) 44-50.
- [53] G. Stein-Brzozowska, C. Bergins, A. Leisse, E. Kakaras, Feuerungssysteme der Zukunft aus der Perspektive eines Anlagenbauers, *VDI-Berichte Nr. 2267*, (2015) 3-16.
- [54] P. Alps, R. Leithner, H. Müller, Untersuchung von Primärmaßnahmen zur Minderung von Stickoxidemissionen aus Braunkohlestaubfeuerung, *VDI-Berichte 2267*, (2015) 177-194.
- [55] J. Kahlert, F. Wutzler, P. Lange, Erfahrungen mit Korrosionsprozessen an den Dampferzeugern des Kraftwerkes Lippendorf: Strategie zur Beseitigung der bestehenden Schädigung und Massnahmen zur Zurückdrängung des erkannten Schadensmechanismus, *VGB Powertech*, 88 (2008).
- [56] P. Alps, F. Hellwig, H. Müller, R. Leithner, NOx-arme Braunkohleverbrennung, *VGB PowerTech*, 12/2016 (2016) 51-57.
- [57] A. Kellermann, R. Kneer, Direktentschwefelung in Oxyfuel-Prozessen, Dissertation, Lehrstuhl für Wärme-und Stoffübertragung - RWTH Aachen, (2014).
- [58] H. Michele, Rauchgasreinigung mit trockenen Sorbentien – Möglichkeiten und Grenzen, *Chemie Ingenieur Technik*, 56 (1984) 819-829.

- [59] M. Spiegel, Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants, *Materials and Corrosion*, 50 (1999) 373-393.
- [60] W. Spiegel, G. Magel, T. Herzog, W. Müller, W. Schmidl, Belagbildung und Korrosion in Dampferzeugern mit schwierigen Brennstoffen, in: 42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden, 2010.
- [61] F.-G. Simon, K. Keldenich, Abfallwirtschaft im Spannungsfeld zwischen thermischer Behandlung und Recycling, *Chemie Ingenieur Technik*, 84 (2012) 985-990.
- [62] D. Schettler, P. Moser, U. Schirmer, K. Hubner, K. Görner, Online-Messung der Hochtemperaturkorrosion von Kesselrohrwerkstoffen in industriellen Grossfeuerungsanlagen, *VDI-Berichte 1888*, (2005) 303.
- [63] D. Schettler, On-line Monitoring of High-temperature Corrosion from Superheater Materials, *VGB PowerTech*, 6/2003 (2003) 94-100.
- [64] K. Schroer, K. Görner, D. Schettler, Einsatz einer Online-Korrosionsmesssonde bei der thermischen Abfallbehandlung, *Thermische Abfallbehandlung*, 11 (2006) 113-125.
- [65] B. Waldmann, F. Haider, S. Horn, R. Warnecke, Corrosion monitoring in waste-to-energy plants, in: *Proceedings EUROCORR*, 2008, pp. 7-11.
- [66] E. Alonso Herranz, Short-term measurement of high-temperature chlorine-induced corrosion and agglomeration during biomass and waste combustion, *Dissertation, TU München*, (2011).
- [67] S. Maisch, Identifikation und Quantifizierung von korrosionsrelevanten Parametern in Müllverbrennungsanlagen mittels Charakterisierung der deponierten Partikel und elektrochemischer Online-Messungen, *Dissertation, Universität Augsburg*, (2011).
- [68] C. Wolf, H. Spliethof, The OnCord project - investigation of online corrosion monitoring for the combined combustion of coal and biomass, in: *VGB Workshop: High Temperature Corrosion in Biomass Power Plants*, Oberhausen, 2015.
- [69] T.J. Leino, M.J. Aho, S.J. Gynther, T.A. Ruuskanen, M.H. Häkkinen, Experiences from a novel sensor for fireside corrosion monitoring during grate combustion of corn stover/wood chip blends, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 5653-5662.
- [70] I. Zorbach, M. Wieczorek, J. Ströhle, B. Epple, T. Brunne, K.-J. Wieland, Betriebserfahrungen mit Online-Korrosionssonden zur Vermeidung von Feuerraumwandkorrosion in Kohlekraftwerken, in: *VGB Fachtagung "Brennstofftechnik und Feuerungen"*, Kassel, 2012.

- [71] I.S. Zorbach, Entwicklung einer Sonde zur Online-Messung von Verdampferwandkorrosion, Dissertation, TU Darmstadt, (2013).
- [72] H. Lehmann, Handbuch Dampferzeugerpraxis - Grundlagen und Betrieb, Energie und Management Verlagsgesellschaft, Herrsching, 2000.
- [73] J. Langen, J. Ströhle, B. Eppe, Online Measurement of High Temperature Corrosion due to Combustion of Solid Fuels in an Entrained Flow Reactor, in: Industrial Furnaces and Boilers, Porto, 2015.
- [74] J. Langen, J. Ströhle, B. Eppe, Weiterentwicklung von Korrosionsmesssystemen zur Online-Messung rauchgasseitiger Verdampferwandkorrosion, VDI-Berichte 2267, (2015) 195-205.
- [75] J. Langen, A. Müller, J. Ströhle, B. Eppe, Online measurements of fireside high temperature corrosion in power plants with membrane wall sensors, VGB PowerTech, 12/2016 (2016) 66-70.
- [76] J. Langen, A. Müller, J. Ströhle, B. Eppe, Elektrochemische Korrosionsmessungen in Kraftwerksanlagen, in: 28. Deutscher Flammentag, VDI, Darmstadt, 2017.
- [77] S. Maisch, R. Warnecke, S. Horn, F. Haider, Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung - Weiterentwicklung und Optimierung einer online Korrosionssonde Projektabschlussbericht - Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, (2010).
- [78] F. Lüttschwager, Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke, Dissertation, RWTH-Aachen, (2011).
- [79] P. Henderson, C. Davis, M. Montgomery, A. Karlsson, In-situ fireside corrosion testing of superheater materials with coal, wood and straw fuels for conventional and advanced steam temperatures, VGB PowerTech, 6/2005 (2005) 53-59.